Untersuchung der Gitterdynamik von Cerhydrid durch unelastische Neutronenstreuung

INAUGURALDISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Peter Vorderwisch
aus Gütersloh

April 1974

1975

Untersuchung der Gitterdynamik von Cerhydrid durch unelastische Neutronenstreuung

I N A U G U R A L D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung der Doktorwürde
der
Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

Vorgelegt von
Peter Vorderwisch
aus Gütersloh

- April 1974 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter : Prof. Dr. K.H. Lindenberger

2. Gutachter : Prof. Dr. K.H. Bennemann

Bonn: 25. JUNI 1975

Zusammenfassung

Mit einem Neutronen-Flugzeitspektrometer wurde die unelastische Neutronenstreuung an polykristallinem $CeH_{1.98}$ und $CeH_{2.72}$ gemessen. Die experimentell erhaltenen Flugzeitverteilungen der gestreuten Neutronen wurden unter Berücksichtigung der Spektrometerauflösung nach der Born-von Kármán-Theorie der Gitterdynamik unter Annahme von Zentralkräften zwischen den Gitteratomen analysiert.

Für Cerdihydrid (CaF_2-Struktur) ließen sich numerische Werte der Kraftkonstanten bestimmen, mit denen das gitterdynamische Modell gute Übereinstimmung sowohl in den gemessenen Neutronen-Flugzeitverteilungen für $CeH_{1.98}$ als auch in der Temperaturabhängigkeit der gemessenen spezifischen Wärme von $CeH_{2.00}$ ergab. Ein vom Modell nicht erfaßtes Nebenmaximum in den Flugzeitverteilungen wurde lokalisierten Schwingungen interstitieller (auf oktaedrischen Zwischengitterplätzen angeordneter) Wasserstoffatome zugeschrieben.

Aus einer gitterdynamischen Analyse der lokalisierten Schwingungen konnte eine Relation zwischen den Kraftkonstanten für die Kopplung des Gastatoms an das Wirtsgitter abgeleitet werden.

Für Certrihydrid (BiF_3-Struktur) ließen sich im Rahmen des benutzten gitterdynamischen Modells die gemessenen Flugzeitverteilungen für $CeH_{2.72}$ nur qualitativ interpretieren. Zwei numerische Sätze der Kraftkonstanten wurden diskutiert.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548901_0033

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung	1
2	Cerhydrid	4
	2.1 Phasendiagramm	
	2.2 Gitterstruktur	
3	Gitterdynamik des Cerhydrids	8
	3.1 Dynamik des idealen CeH_2- und CeH_3-Gitters	
	3.1.1 Dynamische Gleichungen	
	3.1.2 Gittermodell	
	3.1.3 Frequenzverteilungen	
	3.1.4 Neutronen-Streuquerschnitt	
	3.1.5 Spezifische Wärme	
	3.1.6 FORTRAN IV - Programm CAFBIF	
	3.2 Lokalisierte Schwingungen in Cerdihydrid	
4	Neutronen-Flugzeitspektrometer	24
	4.1 Aufbau	
	4.2 Justierung	
	4.3 Neutronen-Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektorbänke	
	4.4 Probenbehälter	
	4.5 Auflösung	
5	Ergebnisse und Diskussion	39
	5.1 Experimentelle Ergebnisse	
	5.2 Modellrechnungen	
	5.2.1 Cerdihydrid	
	5.2.2 Lokalisierte Schwingungen in Cerdihydrid	
	5.2.3 Certrihydrid	
	5.3 Diskussion	
Anhang:	Ergänzendes Neutronen-Streuexperiment an Cerhydrid	63
	Literaturverzeichnis	

1 Einleitung

Einige Übergangsmetalle sowie die Lanthaniden und die Aktiniden bilden mit Wasserstoff Hydridphasen, die zum Teil beträchtliche Abweichungen von einer stöchiometrischen Zusammensetzung aufweisen /Lib 65, Mack 66, MueB 68/. Im Hinblick auf die nicht eindeutig geklärte Natur der chemischen Bindung des Wasserstoffs in den Hydridphasen dieser Elemente /Conf 72/ ist eine Untersuchung der Gitterdynamik dieser Systeme sinnvoll, um daraus Informationen über die zwischen den Gitteratomen wirkenden Kräfte abzuleiten.

Die Infrarot-Spektroskopie ist für diese Systeme nur bei einigen halb- oder nicht-leitenden Zusammensetzungen anwendbar /FloO 63/.

In der inelastischen Streuung langsamer Neutronen an diesen Systemen dominiert die fast vollständig inkohärente Streuung an den Wasserstoffatomen. In inkohärenter Näherung hängt der zweifach-differentielle Neutronen-Streuquerschnitt für polykristalline Proben mit der verallgemeinerten (mit den Polarisationsvektoren der Schwingungen der Gitteratome gewichteten) Frequenzverteilung der Gittereigenschwingungen zusammen; auf Diffusionsbewegungen kann aus dem quasi-elastischen Anteil des Streuquerschnitts geschlossen werden /SkÖN 67/. Informationen über die Dispersion der Eigenfrequenzen aus der kohärenten inelastischen Neutronenstreuung an polarisierten /JauP 70/ oder deuterierten Einkristallen sind nicht zu erhalten; solche Proben geeigneter Abmessungen und Wasserstoff- bzw. Deuteriumkonzentrationen sind für die hier interessierenden Systeme bisher nicht hergestellt worden (und vermutlich auch nicht herzustellen).

Neutronen-Streuexperimente sind an den Hydridphasen zahlreicher Übergangsmetalle, Lanthaniden und Aktiniden durchgeführt worden; besonders wurden die Phasen des (als Moderator thermischer Reaktoren interessanten) Zirkonhydrids untersucht /WooB 61, LifN 65, PanW 65, Whi 65, Har 66, Ehr 68, PurP 68/. Verallgemeinerte Frequenzverteilungen der Gittereigenschwingungen wurden in Ein-Phonon-Näherung /KotS 59/ oder durch ein Extrapolationsverfahren /Ege 60/ aus den gemessenen Streuquerschnitten bestimmt und qualitativ diskutiert.

Eine gitterdynamische Analyse von Neutronen-Streuexperimenten an polykristallinem ZrH_2 ist von Slaggie /Sla 68/ durchgeführt worden. Das benutzte gitterdynamische Modell beruht auf der Born - von Kármán - Theorie und geht (unter Vernachlässigung einer tetragonalen Gitterverzerrung c/a = 0.89) von einer CaF_2-Gitterstruktur für ZrH_2 aus. Für die Wechselwirkungen zwischen den Gitteratomen wurden Zentralkräfte kurzer Reichweite (für Zirkon bis zu zweiten und für Wasserstoff bis zu dritten Nachbarn) angenommen. Zur Bestimmung der den Wechselwirkungen entsprechenden Kraftkonstanten wurde aus dem Modell der Neutronen-Streuquerschnitt sowie die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme für ZrH_2 berechnet und an experimentelle Daten angepaßt. (Mit dem erhaltenen Satz von Kraftkonstanten ließ sich der thermische Ausdehnungskoeffizient von ZrH_2 in guter Übereinstimmung mit einem experimentellen Wert berechnen /Sla 70/.)

Neuere hoch-auflösende Neutronen-Streuexperimente an $ZrH_{2.00}$ /CouH 71/ zeigten im gemessenen Neutronen-Streuquerschnitt eine Struktur, die vom gitterdynamischen Modell mit dem von Slaggie angegebenen Satz von Kraftkonstanten nicht reproduziert wird. Es ließ sich nicht klären, ob diese Diskrepanz mit der im Modell unberücksichtigten Tetragonalität des ZrH_2-Gitters oder mit zu großen numerischen Werten der Kraftkonstanten für die Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen zusammenhängt.

Für die in dieser Arbeit beschriebene gitterdynamische Untersuchung wurde Cerhydrid gewählt. Das Cer-Wasserstoff-System zeichnet sich gegenüber dem des Zirkons dadurch aus, daß es nur eine Hydridphase aufweist, die von der Zusammensetzung des Dihydrids CeH_2 bis zur Zusammensetzung des Trihydrids CeH_3 existiert. Das perfekte CeH_2-Gitter hat die dem Slaggie-Modell zugrunde gelegte CaF_2-Struktur; das perfekte CeH_3-Gitter weist die BiF_3-Struktur mit einer gegenüber dem CeH_2-Gitter nur um 0.8% kleineren Gitterkonstante auf.

Von anderen durchgeführte /KarZ 67/ und eigene /VorH 70/, im Anhang dieser Arbeit ausführlicher beschriebene Neutronen-Streuexperimente an Cerhydrid sowie auch Neutronen-Streuexperimente am zum Cerhydrid isostrukturellen Lanthanhydrid /MaeH 71, HunR 71/ ergaben, daß sich die verallgemeinerten Frequenzverteilungen der Gittereigenschwingungen von Dihydrid und Trihydrid in folgendem unterscheiden: Im Dihydid führen die optischen Gitterschwingungen zu einer relativ schmalen Frequenzverteilung, die von der der akustischen Gitterschwingungen getrennt ist. Beim Übergang zum Trihydrid tritt neben dem im Dihydrid gefundenen, nun verbreiterten und zu höheren Frequenzen verschobenen Maximum ein weiteres Maximum in der Frequenzverteilung der optischen Gitterschwingungen auf.

In der verallgemeinerten Frequenzverteilung von Cerdihydrid, die aus der eigenen Messung abgeleitet wurde, fand sich ein schwaches Nebenmaximum; es könnte den Frequenzen lokalisierter Schwingungen von interstitiell in der Dihydridstruktur angeordneten Wasserstoffatomen entsprechen.

Im folgenden soll das Slaggie-Modell zunächst zur Analyse der Gitterdynamik des Cerdihydrids (unter Annahme einer idealen CaF_2-Struktur) benutzt werden. Weiterhin soll es zur Beschreibung der Dynamik des Wirtsgitters bei der Analyse der lokalisierten Schwingungen in Cerdihydrid angewendet werden. Schließlich soll untersucht werden, ob durch eine Erweiterung des Modells auf die BiF_3-Struktur die Gitterdynamik des Certrihydrids beschrieben werden kann. Dazu werden neue Neutronen-Streuexperimente herangezogen, die unter solchen experimentellen Bedingungen ausgeführt wurden, daß die Spektrometerauflösung geeignet berücksichtigt werden kann.

2 Cerhydrid

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Hydride der Seltenen Erden sind in zwei Übersichtsartikeln /MikK 60, BosG 66/ zusammengestellt.

2.1 Phasendiagramm

Aus den Wasserstoff-Absorptionsisothermen des Cer-Wasserstoff-Systems läßt sich das als Fig. 1 dargestellte Phasendiagramm ableiten /MulH 55, StrD 60, Lun 66/: In Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration x = H/Ce (ausgedrückt als Anzahl der H-Atome pro Ce-Atom) werden im untersuchten Temperaturbereich zwei Phasen α,β gebildet. In der α-Phase liegt eine interstitielle Lösung des Wasserstoffs im Metallgitter vor; die β-Phase ist eine Hydridphase. Zwischen einer Wasserstoffkonzentration $x \lesssim 2$ (temperaturabhängig) und der maximal erreichbaren Wasserstoffkonzentration x = 3 liegt die Hydridphase als homogene Phase vor. Ähnliche Phasendiagramme weisen die Metall-Wasserstoff-Systeme der dem Cer im Periodischen System benachbarten Elemente Lanthan, Neodym und Praseodym auf /MulH 55/.

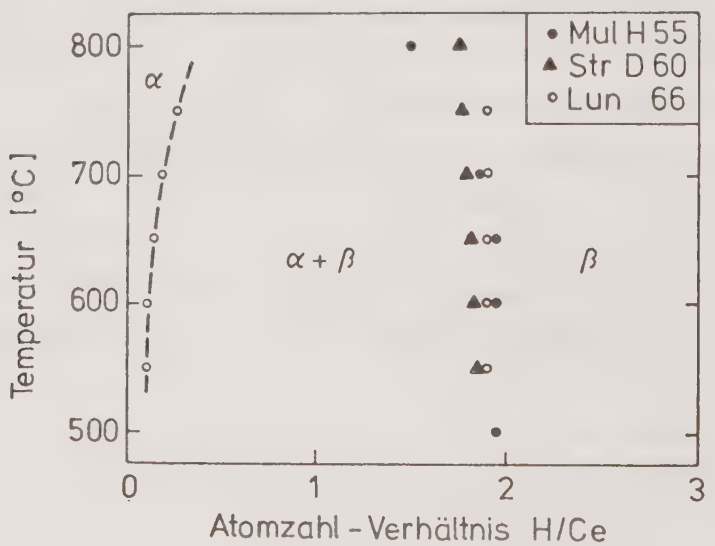


Fig. 1 Phasendiagramm des Cer-Wasserstoff-Systems

Röntgen-Strukturuntersuchungen /HolM 55, KosG 59/ bestätigten, daß auch bei Raumtemperatur für Wasserstoffkonzentrationen oberhalb $x \approx 2$ (ein genauer Wert ist nicht bekannt) allein die β-Phase auftritt.

2.2 Gitterstruktur

In der Hydridphase des Cers liegt eine kubisch-flächenzentrierte Anordnung der Ce-Atome vor, deren Gitterkonstante schwach von der Wasserstoffkonzentration abhängt. Diese Abhängigkeit ist in Fig. 2 dargestellt; die eingezeichnete Gerade ist eine von Korst und Warf /KorW 66/ angegebene Interpolation ihrer Meßpunkte.

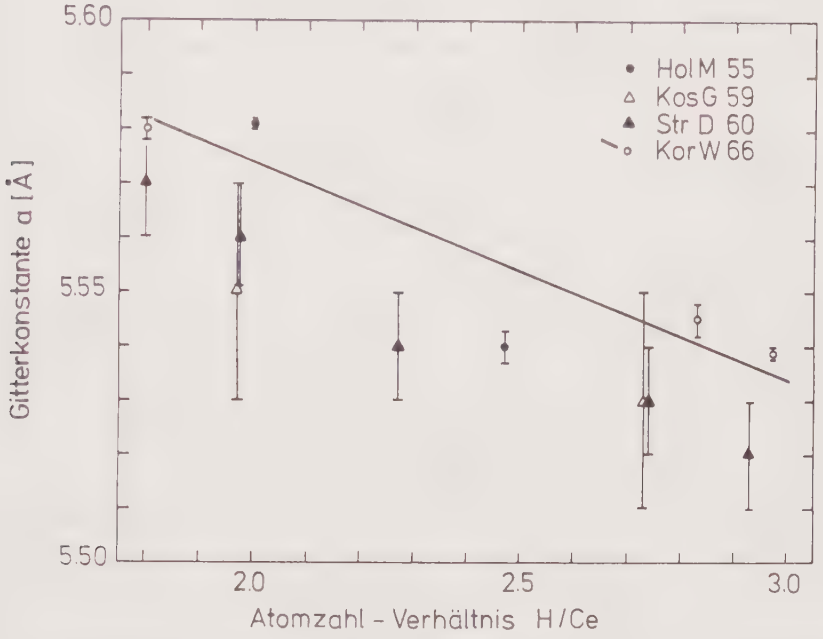


Fig. 2 Gitterkonstante des Cerhydrids (bei Raumtemperatur) als Funktion der Wasserstoffkonzentration

Neutronen-Beugungsexperimente an CeH_2 und $CeD_{2.48}$ /HolM 55/ ergaben, daß die Wasserstoffatome in CeH_2 die tetraedrischen Gitterplätze des fcc-Metallgitters besetzen; für $CeD_{2.48}$ wurde gefunden, daß die über die Zusammensetzung CeD_2 hinaus vorhandenen Deuteriumatome statistisch auf die oktaedrischen Gitterplätze verteilt sind. Diese Angaben führen zu den als Fig. 3 dargestellten Gitterstrukturen bei Erreichen der stöchiometrischen Zusammensetzung CeH_2 (CaF_2-Struktur) und CeH_3 (BiF_3-Struktur).

Neuere Neutronen-Beugungsexperimente /CheF 72/ bestätigten für $CeD_{2.00}$ die exakte CaF_2-Struktur. Dagegen wurde für $CeD_{2.15}$ und $CeD_{2.75}$ gefunden, daß in diesen beiden Proben $(3 \pm 1/2)$%

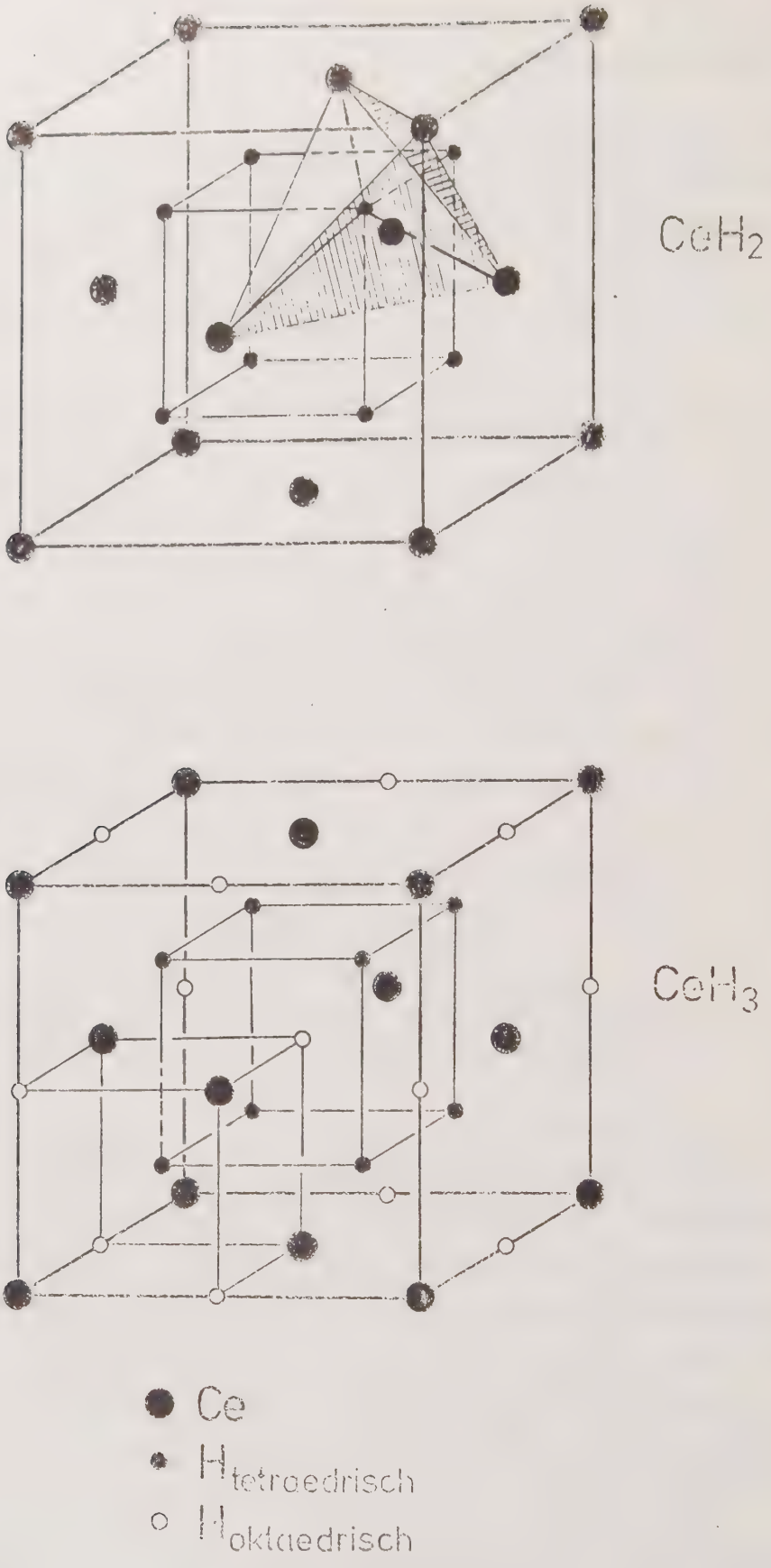


Fig. 3 Gitterstruktur des Cerhydrids
(CaF_2-Struktur für CeH_2 und BiF_3-Struktur für CeH_3)

bzw. (2 ± 2)% der tetraedrischen Gitterplätze unbesetzt sind und daß weiterhin die "oktaedrisch" angeordneten D-Atome längs der [111]-Richtungen um 0.2 Å versetzt liegen.

Aus einer Analyse thermodynamischer Daten /LibL 67/ wurde geschlossen, daß auch im CeH_2-Gitter für Temperaturen zwischen 300 und 800 °C entsprechend 2 bis 5% der Wasserstoffatome oktaedrische statt tetraedrische Gitterplätze besetzen. Diese Abweichungen von der CaF_2-Struktur wurden als Frenkel-Defekt interpretiert. Für Raumtemperatur wurde die Defektkonzentration des CeH_2-Gitters zu 1% berechnet /KorW 66/.

Messungen der magnetischen Kernresonanz am Lanthan-Wasserstoff-System /SchrC 63/ (dessen Phasendiagramm dem des Cer-Wasserstoff-Systems ähnlich ist und dessen Hydridphase ebenfalls eine kubisch-flächenzentrierte Anordnung der Metallatome aufweist) wurden dahingehend interpretiert, daß für Wasserstoffkonzentrationen H/La > 1.94 eine Besetzung der oktaedrischen Gitterplätze eintritt und daß auch für höhere Wasserstoffkonzentrationen 2.5% der tetraedrischen Gitterplätze generell unbesetzt bleiben. Zur Erklärung dieser Fehlstellen wurde darauf hingewiesen, daß je nach Probenherstellung unterschiedliche Frenkel-Defektkonzentrationen auftreten können und daß durch Fremdatome Gitterplätze blockiert werden. Zum letzten Argument wurde auf eine Arbeit verwiesen /KofW 59/, nach der schon eine geringe Fremdatom-Konzentration eine relativ hohe Anzahl von Gitterplätzen beim Hydrierprozeß für Wasserstoffatome unzugänglich macht.

Das im folgenden Kapitel beschriebene gitterdynamische Modell geht für das perfekte CeH_2-Gitter von der idealen CaF_2-Struktur und für das perfekte CeH_3-Gitter von der idealen BiF_3-Struktur aus. Zur Erklärung eines vom gitterdynamischen Modell für CeH_2 nicht beschriebenen Nebenmaximums in der gemessenen Flugzeitverteilung gestreuter Neutronen wird von der Möglichkeit ausgegangen, daß in der zur Messung benutzten Probe einige oktaedrische statt der tetraedrischen Gitterplätze durch Wasserstoffatome besetzt sind.

3 Gitterdynamik des Cerhydrids

3.1 Dynamik des idealen CeH_2- und CeH_3-Gitters

3.1.1 Dynamische Gleichungen

Für ein perfektes Kristallgitter, dessen primitive Einheitszelle die Basis $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ hat und s Atome enthält, läßt sich die Gleichgewichtslage eines Gitteratoms durch den Vektor

$$\vec{x}(\ell k) = \vec{x}(\ell) + \vec{x}(k) \tag{3.1}$$

beschreiben, wobei

$$\vec{x}(\ell) = \ell_1\vec{a}_1 + \ell_2\vec{a}_2 + \ell_3\vec{a}_3 \tag{3.2}$$

den Ortsvektor der Gitterzelle $\ell=(\ell_1, \ell_2, \ell_3)$ und $\vec{x}(k)$ die Lage des Atoms k (k = 1, ..., s) in der Einheitszelle bezeichnet.

Im Rahmen der Born-von Kármán - Theorie der Gitterdynamik /MarM 71/ ergeben sich (unter Annahme zyklischer Randbedingungen sowie der harmonischen Näherung) die Frequenzen ω der Gittereigenschwingungen aus der Säkulargleichung

$$\left| D_{\alpha\beta}(kk'|\vec{q}) - \omega^2\delta_{\alpha\beta}\,\delta_{kk'} \right| = 0 \tag{3.3}$$

mit α,β = 1, 2, 3. Die Elemente der dynamischen Matrix sind durch

$$D_{\alpha\beta}(kk'|\vec{q}) = (M_k M_{k'})^{-1/2} \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}(\ell k;\ell' k') \exp\left[-i\vec{q}(\vec{x}(\ell) - \vec{x}(\ell'))\right] \tag{3.4}$$

gegeben; $\vec{q}$ bezeichnet den Wellenvektor der Eigenschwingung, M_k die Masse des Atoms k der Einheitszelle und $\Phi_{\alpha\beta}(\ell k;\ell' k')$ ein Element der Kopplungsmatrix zwischen den Gitteratomen (ℓk), $(\ell' k')$.

Die Säkulargleichung (3.3) ergibt zu jedem Wellenvektor $\vec{q}$ 3s Eigenwerte $\omega_j^2(\vec{q})$, j = 1, ..., 3s. Jedem dieser Eigenwerte entspricht ein Eigenvektor mit 3s Komponenten $e_\alpha(k|\vec{q}j)$; α=1,2,3, k=1,...,s. Die Komponenten $e_\alpha(k|\vec{q}j)$, α=1,2,3 beschreiben für das Atom k der Einheitszelle die Polarisation der Eigenschwingung mit der Frequenz $\omega_j(\vec{q})$; sie sind durch das Gleichungssystem

$$\omega_j^2(\vec{q})\ e_\alpha(k|\vec{q}j) = \sum_{k'\beta} D_{\alpha\beta}(kk'|\vec{q})\ e_\beta(k'|\vec{q}j) \qquad (3.5)$$

und die Orthonormalitätsrelationen

$$\begin{aligned} \sum_{k,\alpha} e^*_\alpha(k|\vec{q}j)\ e_\alpha(k|\vec{q}j') &= \delta_{jj'} \\ \sum_{j} e^*_\beta(k'|\vec{q}j)\ e_\alpha(k|\vec{q}j) &= \delta_{\alpha\beta}\ \delta_{kk'} \end{aligned} \qquad (3.6)$$

bestimmt.

3.1.2 Gittermodell

Zur Aufstellung der dynamischen Gleichungen für das CeH_2- und CeH_3-Gitter wird angenommen, daß die paarweise Wechselwirkung zwischen zwei Gitteratomen (ℓk), $(\ell' k')$ durch ein Zentralkraft-Potential $\varphi_{kk'}(R)$ beschrieben und auf Abstände $R < a/\sqrt{2}$ (mit a als Gitterkonstante) beschränkt werden kann. Für die Zentralkraft wird darüber hinaus angenommen, daß ihre tangential wirkende Komponente gegenüber der radial wirkenden vernachlässigt werden kann.

Unter diesen Annahmen ergeben sich zunächst die Elemente der Kopplungsmatrix zu /MarM 71/

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell k;\ell' k') = - \frac{x_\alpha(\ell k;\ell' k')\ x_\beta(\ell k;\ell' k')}{R^2} \left.\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}(R)}{\partial R^2}\right|_{R = |\vec{x}(\ell k;\ell' k')|} \quad \text{für } (\ell k) \neq (\ell' k') \qquad (3.7)$$

und

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell k;\ell k) = - \sum_{\substack{\ell' k' \\ (\ell' k') \neq (\ell k)}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell k;\ell' k')$$

mit

$$\vec{x}(\ell k;\ell' k') = \vec{x}(\ell k) - \vec{x}(\ell' k'). \qquad (3.8)$$

Um weiterhin die Elemente der dynamischen Matrix (3.4) zu berechnen, wird das CeH_2-Gitter als Spezialfall des CeH_3-Gitters betrachtet: In einem kartesischen Koordinatensystem werden die Basisvektoren der Einheitszelle des CeH_2- und CeH_3-Gitters durch

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix} \qquad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix} \qquad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix} \tag{3.9}$$

und die Positionen $\vec{x}(k)$ der Atome k in der Einheitszelle durch

$$\vec{x}(1) = \begin{pmatrix}0\\0\\0\end{pmatrix} \qquad \vec{x}(2) = \frac{a}{4}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix} \qquad \vec{x}(3) = \frac{3a}{4}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix} \qquad \vec{x}(4) = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix} \tag{3.10}$$

mit der Zuordnung

$k = 1$ Ce

$k = 2$, $k = 3$ H_t (tetraedrisch angeordnet)

$k = 4$ H_o (oktaedrisch angeordnet)

festgelegt. Die Einheitszelle des CeH_3 besteht dann aus den Atomen $k = 1,2,3,4$ und die des CeH_2 nur aus den Atomen $k = 1,2,3$ (Fig. 4).

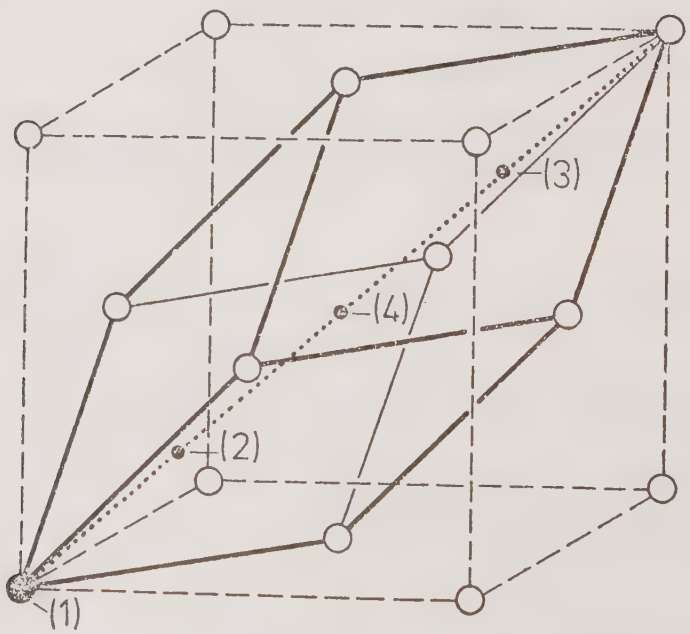


Fig. 4 Einheitszelle des CeH_2-Gitters (Atome 1,2,3) und des CeH_3-Gitters (Atome 1,2,3,4)

Atom k	Nachbar k'	Anzahl der Nachbarn	Abstand $R_o = \lvert \vec{x}(\ell k; \ell' k') \rvert$	Symbol für $\left.\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}(R)}{\partial R^2}\right\rvert_{R=R_o}$
1	1	12	$a/\sqrt{2}$	ζ
	2	4	$\sqrt{3}a/4$	μ
	3	4	$\sqrt{3}a/4$	μ
	4	6	$a/2$	χ
2	1	4	$\sqrt{3}a/4$	μ
	2	12	$a/\sqrt{2}$	δ
	3	6	$a/2$	ν
	4	4	$\sqrt{3}a/4$	ξ
3	identisch mit $k = 2$			
4	1	6	$a/2$	χ
	2	4	$\sqrt{3}a/4$	ξ
	3	4	$\sqrt{3}a/4$	ξ
	4	12	$a/\sqrt{2}$	η

Tab. 1 Im Gittermodell für CeH_3 berücksichtigte Wechselwirkungen

Die vom Gittermodell für CeH_3 berücksichtigten Wechselwirkungen sind in Tab. 1 angegeben zusammen mit den zur Vereinfachung der Schreibweise für

$$\left.\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}(R)}{\partial R^2}\right|_{R=R_o}$$

eingeführten Symbolen. Für das CeH_2-Gitter ist $\chi = \xi = \eta = 0$ zu setzen.

Werden weiterhin für die Massen M_k der Atome k der Elementarzelle die Symbole

$$M = M_1 \quad \text{(Cer)}$$
$$m = M_2 = M_3 = M_4 \quad \text{(Wasserstoff)}$$

benutzt und α, β, γ als zyklische Permutation der Indices der kartesischen Komponenten aufgefaßt, ergeben sich die folgenden Elemente der dynamischen Matrix:

$$D_{\alpha\alpha}(11|\vec{q}) = \frac{1}{M}\left[4\zeta + \frac{8}{3}\mu + 2\chi - 2\zeta \cos\frac{a}{2}q_\alpha(\cos\frac{a}{2}q_\beta + \cos\frac{a}{2}q_\gamma)\right]$$

$$D_{\alpha\beta}(11|\vec{q}) = \frac{1}{M}\, 2\zeta \sin\frac{a}{2}q_\alpha \sin\frac{a}{2}q_\beta \qquad (\alpha \neq \beta)$$

$$D_{\alpha\alpha}(12|\vec{q}) = -\frac{1}{\sqrt{Mm}}\frac{\mu}{3}\left\{1 + \exp[-i\frac{a}{2}(q_\alpha + q_\beta)] + \exp[-i\frac{a}{2}(q_\alpha + q_\gamma)] + \exp[-i\frac{a}{2}(q_\beta + q_\gamma)]\right\}$$

$$D_{\alpha\beta}(12|\vec{q}) = -\frac{1}{\sqrt{Mm}}\frac{\mu}{3}\left\{1 + \exp[-i\frac{a}{2}(q_\alpha + q_\beta)] - \exp[-i\frac{a}{2}(q_\alpha + q_\gamma)] - \exp[-i\frac{a}{2}(q_\beta + q_\gamma)]\right\} \qquad (\alpha \neq \beta)$$

$$D_{\alpha\beta}(13|\vec{q}) = \exp[-i\, a\, (q_\alpha + q_\beta + q_\gamma)]\, D^*_{\alpha\beta}(12|\vec{q})$$

$$D_{\alpha\beta}(14|\vec{q}) = \sqrt{\frac{m}{M}}\,\frac{\chi}{\nu}\, D_{\alpha\beta}(23|\vec{q})$$

$$D_{\alpha\alpha}(22|\vec{q}) = \frac{1}{m}\left[4\delta + \frac{4}{3}\mu + 2\nu + \frac{4}{3}\xi - 2\delta \cos\frac{a}{2}q_\alpha(\cos\frac{a}{2}q_\beta + \cos\frac{a}{2}q_\gamma)\right]$$

$$D_{\alpha\beta}(22|\vec{q}) = \frac{1}{m}\, 2\delta \sin\frac{a}{2}q_\alpha \sin\frac{a}{2}q_\beta \qquad (\alpha \neq \beta)$$

(3.11)

$$D_{\alpha\alpha}(23|\vec{q}) = -\frac{1}{m}\, 2\nu \cos\frac{a}{2}q_\alpha \exp[-i\frac{a}{2}(q_\alpha + q_\beta + q_\gamma)]$$

$$D_{\alpha\beta}(23|\vec{q}) = 0 \qquad (\alpha \neq \beta)$$

$$D_{\alpha\beta}(24|\vec{q}) = \sqrt{\frac{M}{m}}\,\frac{\xi}{\mu}\, D_{\alpha\beta}(12|\vec{q})$$

$$D_{\alpha\beta}(33|\vec{q}) = D_{\alpha\beta}(22|\vec{q})$$

$$D_{\alpha\beta}(34|\vec{q}) = D^*_{\alpha\beta}(24|\vec{q})$$

$$D_{\alpha\alpha}(44|\vec{q}) = \frac{1}{m}\left[4\eta + 2\chi + \frac{8}{3}\xi - 2\eta \cos\frac{a}{2}q_\alpha\,(\cos\frac{a}{2}q_\beta + \cos\frac{a}{2}q_\gamma)\right]$$

$$D_{\alpha\beta}(44|\vec{q}) = \frac{1}{m}\, 2\eta \sin\frac{a}{2}q_\alpha \sin\frac{a}{2}q_\beta \qquad (\alpha \neq \beta)$$

Die übrigen Elemente der dynamischen Matrix folgen aus den Relationen

$$D^{*}_{\alpha\beta}(kk'|\vec{q}) = D_{\beta\alpha}(k'k|\vec{q}) \tag{3.12}$$

und

$$D_{\alpha\beta}(kk'|\vec{q}) = D_{\beta\alpha}(kk'|\vec{q}) \tag{3.13}$$

die sich aus (3.4) und (3.7) ergeben.

Für CeH_2 $(k,k' = 1,2,3)$ ist die dynamische Matrix eine 9-reihige, für CeH_3 $(k,k' = 1,2,3,4)$ eine 12-reihige quadratische Matrix.

3.1.3 Frequenzverteilungen

Zur Bestimmung der Frequenzen und Polarisationsvektoren der Eigenschwingungen des Gitters sind die dynamischen Gleichungen (3.3) und (3.5) für Wellenvektoren $\vec{q}$ zu lösen, die formal durch die zyklische Randbedingung festgelegt sind und auf die erste Brillouin-Zone des Gitters reduziert werden können. Eine gleichmäßige Verteilung der Wellenvektoren auf die Brillouin-Zone des kubisch-flächenzentrierten Gitters ist von Kellermann /Kel 40/ angegeben worden. Aus Symmetriegründen brauchen nur Wellenvektoren betrachtet zu werden, die im irreduziblen Element der Brillouin-Zone liegen; zu berücksichtigen ist eine Wichtung der Lösungen für solche Wellenvektoren, die nicht in allgemeiner Lage hinsichtlich der Symmetrieoperationen sind, mit denen die vollständige Brillouin-Zone aus einem irreduziblen Element aufgebaut wird /Str 67/.

Mit den Lösungen der gitterdynamischen Gleichungen lassen sich die gewöhnliche Frequenzverteilung der Gittereigenschwingungen $f(\omega)$ zur Berechnung des Gitterbeitrags der spezifischen Wärme und die verallgemeinerte Frequenzverteilung $g_k(\omega)$ für jedes Atom k der Einheitszelle zur Berechnung des Neutronen-Streuquerschnitts bestimmen.

Die Frequenzverteilungen sind definiert durch

$$f(\omega) = \lim_{\Delta\omega\to 0} (3s\, N_q\, \Delta\omega)^{-1} \sum_{\substack{\vec{q},j \\ \omega<\omega_j(\vec{q})<\omega+\Delta\omega}} 1 \tag{3.14}$$

$$g_k(\omega) = \lim_{\Delta\omega\to 0} (3\, N_q\, \Delta\omega)^{-1} \sum_{\substack{\vec{q},j \\ \omega<\omega_j(\vec{q})<\omega+\Delta\omega}} |\vec{e}(k|\vec{q}j)|^2 \tag{3.15}$$

(wobei die Summation über solche $\vec{q},j$ auszuführen ist, für die $\omega_j(\vec{q})$ im Intervall $\omega,\omega+\Delta\omega$ liegt) und mit N_q als Anzahl der $\vec{q}$-Vektoren so normiert, daß

$$\int_0^\infty f(\omega)\, d\omega = 1 \tag{3.16}$$

und

$$\int_0^\infty g_k(\omega)\, d\omega = 1 \,. \tag{3.17}$$

3.1.4 Neutronen-Streuquerschnitt

In inkohärenter Näherung ist der zweifach-differentielle Neutronen-Streuquerschnitt, bezogen auf die Einheitszelle eines Kristallgitters, durch

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{\hbar}\frac{k}{k_o} \sum_{k=1}^{s} \left[(a_k^{koh})^2 + (a_k^{ink})^2 \right] S_k(\vec{\varkappa},\omega) \tag{3.18}$$

gegeben /ZemG 56/. In diesem Ausdruck bezeichnen $\vec{k},\vec{k}_o$ den Wellenvektor des Neutrons vor und nach der Streuung, $\hbar\vec{\varkappa} = \hbar(\vec{k}_o - \vec{k})$ den Impulsübertrag und $\hbar\omega = E_o - E = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k_o^2 - k^2)$ den Energieübertrag des Neutrons mit der Masse m_n an das streuende System; a_k^{koh} und a_k^{ink} sind die kohärente und inkohärente Neutronen-Streulänge des gebundenen Atoms k der Einheitszelle.

Das "Streugesetz" $S_k(\vec{\varkappa},\omega)$ hängt allein von den dynamischen Eigenschaften des Streuers ab. Es läßt sich als Fourier-Transformierte

$$S_k(\vec{\varkappa},\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t}\, I_k(\vec{\varkappa},t)\, dt \qquad (3.19)$$

einer "intermediären Streufunktion"

$$I_k(\vec{\varkappa},t) = \left\langle e^{-i\vec{\varkappa}\vec{r}_k(o)}\; e^{i\vec{\varkappa}\vec{r}_k(t)} \right\rangle_T \qquad (3.20)$$

schreiben /ZemG 56/. Im Ausdruck (3.20) bezeichnet $\vec{r}_k(t)$ den zeitabhängigen Ortsoperator (Heisenberg-Bild) des Atoms k; das Symbol $\langle \ldots \rangle_T$ beschreibt eine Mittelung über die Anfangszustände des Streuers bei der Temperatur T.

Für einen Einkristall ist die intermediäre Streufunktion für das Atom k der Einheitszelle mit den in Kap. 3.1.1 eingeführten Bezeichnungen gegeben durch /Sjö 58/

$$I_k(\vec{\varkappa},t) = \exp\left\{ \frac{\hbar}{2N_q M_k} \sum_{j,\vec{q}} \frac{|\vec{\varkappa}\cdot\vec{e}(k|\vec{q}j)|^2}{\omega_j(\vec{q})} \left[\Gamma_{\vec{q}j}(t) - \Gamma_{\vec{q}j}(o) \right] \right\} \qquad (3.21)$$

mit

$$\Gamma_{\vec{q}j}(t) = \coth\left(\frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{2k_B T} \right) \cdot \cos(\omega_j(\vec{q})\cdot t) + i \sin(\omega_j(\vec{q})\cdot t)$$

Für einen Polykristall muß die intermediäre Streufunktion über alle Orientierungen der Mikrokristalle zum Impulsübertragsvektor gemittelt werden. Diese Mittelung kann näherungsweise im Exponenten vollzogen werden /KriN 57/. Die richtungsabhängige Größe des Exponenten ist das Quadrat des Skalaprodukts aus Impulsübertrags- und Polarisationsvektor. Für polykristalline Systeme kubischer Symmetrie ist die Mittelung durch

$$\overline{|\vec{\varkappa}\cdot\vec{e}(k|\vec{q}j)|^2} = \frac{1}{3}\varkappa^2\, |\vec{e}(k|qj)|^2 \qquad (3.22)$$

gegeben /Tur 65/.

Mit der durch (3.15) definierten verallgemeinerten Frequenzverteilung $g_k(\omega)$ läßt sich in (3.21) die Summation über $\vec{q},j$ durch eine Integration über ω darstellen. In dieser Form ist die intermediäre Streufunktion eines Polykristalls kubischer Symmetrie dann gegeben durch

$$I_k(\vec{\varkappa},t) = \exp\left\{\frac{\hbar\varkappa^2}{2M_k}\int_0^\infty \frac{g_k(\omega)}{\omega}\left(\Gamma(\omega,t) - \Gamma(\omega,o)\right) d\omega\right\} \tag{3.23}$$

mit

$$\Gamma(\omega,t) = \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)\cdot\cos(\omega t) + i\sin(\omega t)$$

Der von der Zeit t unabhängige Faktor

$$\exp\left\{-\frac{\hbar\varkappa^2}{2M_k}\int_0^\infty \frac{g_k(\omega)}{\omega}\Gamma(\omega,o)\,d\omega\right\} \equiv \exp(-2W_k) \tag{3.24}$$

in der intermediären Streufunktion (3.23) ist der Debye-Waller-Faktor für das Atom k der Einheitszelle.

3.1.5 Spezifische Wärme

Der Beitrag der Gitterschwingungen zur spezifischen Wärme $C_v(T)$ eines Festkörpers ist pro Mol gegeben durch /MarM 71/

$$C_v^L(T) = 3\,N\,k_B\int_0^\infty x^2\,e^x\,(e^x-1)^{-2}\,f(\omega)\,d\omega \tag{3.25}$$

wobei

$$x = \hbar\omega\,/\,k_BT\ ,$$

$f(\omega)$ die Frequenzverteilung der Gitterschwingungen und N die Anzahl der Gitteratome pro Mol ist.

Der Beitrag der Bewegung der Leitungselektronen ist gegeben durch

$$C_E(T) = \gamma_E\,T \tag{3.26}$$

wobei der Koeffizient γ_E von der Dichte der Elektronen-Energiezustände an der Fermi-Grenze abhängt.

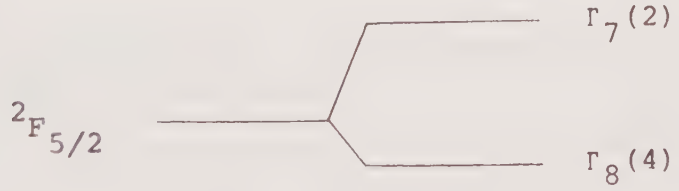
Außer diesen allgemein für einen Festkörper geltenden Beiträgen muß für Kristalle mit paramagnetischen Ionen die Stark-Aufspaltung des Grundzustands des freien Ions durch das Kristallfeld berücksichtigt werden; Übergänge zwischen den entstehenden Niveaus ergeben die "Schottky-Anomalie" $C_{Sch}(T)$ der spezifischen Wärme.

In einem kubischen Kristallfeld spaltet der Grundzustand $^2F_{5/2}$ des freien Ce^{3+} -Ions auf in zwei Niveaus, ein Doublett Γ_7 und ein Quartett Γ_8. In diesem Fall gilt für den Schottky-Beitrag zur spezifischen Wärme pro Mol /KeeP 56/

$$C_{Sch}(T) = R \frac{g_1}{g_o} \left(\frac{a}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{a}{T}\right) \left[\frac{g_1}{g_o} + \exp\left(\frac{a}{T}\right) \right]^{-2} \qquad (3.27)$$

wobei R die Gaskonstante, g_1 die Entartung des oberen und g_o die des unteren Niveaus sowie a den Niveau-Abstand (ausgedrückt in Grad Kelvin) bezeichnen. Welches der beiden Energieniveaus das höhere ist, hängt von dem Vorzeichen der Ladung ab, die das Ce^{3+} -Ion umgibt.

Aus der Differenz der spezifischen Wärmen $C_p(T)$ von $CeH_{2.00}$ und $LaH_{2.00}$ (in dem keine Kristallfeld-Aufspaltung stattfindet) konnte für CeH_2 auf das Niveau-Schema



und damit auf eine negative Ladung des Wasserstoffs geschlossen werden /Bie 71/. Gleiche Aussagen über die Ladung des Wasserstoffs ergaben sich auch für die Dihydride der Seltenen Erden Praseodym und Neodym /BieS 70/.

Zur Bestimmung des Schottky-Beitrags zur spezifischen Wärme des Cerhydrids aus dem Vergleich mit der spezifischen Wärme eines Hydrids mit nicht-paramagnetischen Metallionen eignet sich das des Lanthans deshalb besonders, da beide Hydride die gleichen Gitterstrukturen, ähnliche Gitterkonstanten und vergleichbare

Massen der Metallatome aufweisen; ihr akustisches Frequenzspektrum, das den Verlauf des Gitterbeitrags zur spezifischen Wärme für niedrige Temperaturen bestimmt, sollte deshalb auch vergleichbar sein.

In Fig. 5 ist der nach (3.27) für a = 156 K berechnete Schottky-Beitrag zur spezifischen Wärme und die Differenz der spezifischen Wärmen von $CeH_{2.00}$ und $LaH_{2.00}$ dargestellt.

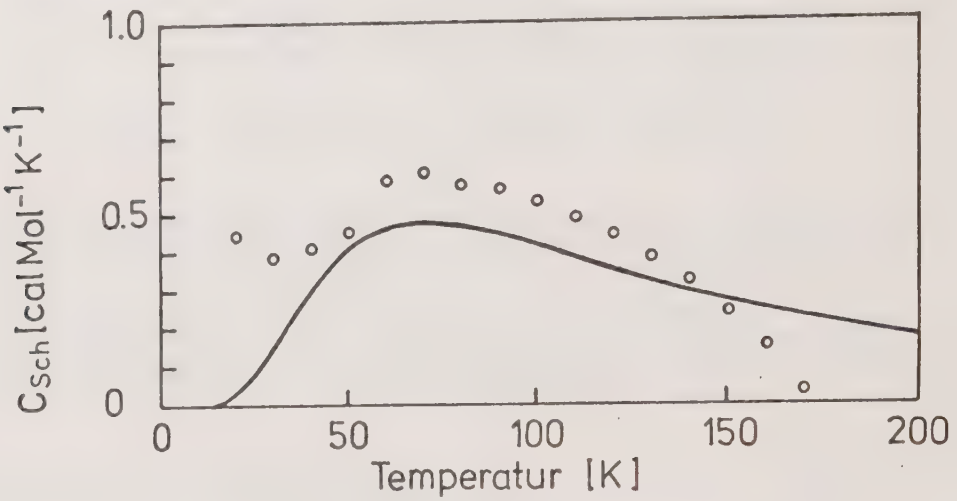


Fig. 5 Berechneter (——) und "experimenteller" (ooo) Schottky-Beitrag $C_{Sch}(T)$ zur spezifischen Wärme von $CeH_{2.00}$

Eine vergleichbar genaue Untersuchung des Schottky-Beitrags zu $C_p(T)$ des Certrihydrids ist nicht möglich, da $C_p(T)$ für Lanthantrihydrid bisher nicht bestimmt worden ist. Aus einem Vergleich von $C_p(T)$ für $CeH_{2.86}$ mit $C_p(T)$ für Yttriumtrihydrid YH_3 /BieF 65/ ergibt sich lediglich, daß für Certrihydrid eine Schottky-Anomalie bei etwa der gleichen Temperatur wie für Cerdihydrid auftritt.

3.1.6 FORTRAN IV - Programm CAFBIF

Zur Berechnung des Neutronen-Streuquerschnitts und der spezifischen Wärme aus dem Gittermodell für CeH_2 und CeH_3 wurde ein FORTRAN IV - Programm CAFBIF geschrieben.

Für einen vorgegebenen Satz von Parametern ζ, μ, ν, δ, χ, ξ, η werden für N_q Wellenvektoren $\vec{q}$ des irreduziblen Elements der Brillouin-Zone mit der Subroutine DAMAT /FunR 66/ Eigenwerte und Eigenvektoren der dynamischen Matrix bestimmt. Aus ihnen werden nach (3.14) und (3.15) die Frequenzverteilungen $f(\omega)$ und $g_k(\omega)$ in einer Histogramm-Darstellung abgeleitet.

Für jedes Atom k der Einheitszelle (k=2 und k=3 sind hinsichtlich $g_k(\omega)$ äquivalent) wird mit der intermediären Streufunktion (3.20) das Streugesetz (3.19) für eine vorgegebene $\varkappa$-ω-Korrelation bestimmt. Die Fourier-Transformation wird mit einer dem Programm GASKET /KopT 67/ entnommenen Subroutine durchgeführt. Aus den Streugesetzen wird der Neutronen-Streuquerschnitt (3.18) abgeleitet.

Der auf die Neutronen-Flugzeit umgeschriebene Streuquerschnitt wird mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers (Kap. 4.5) gefaltet.

Weiterhin wird mit $f(\omega)$ der Gitterbeitrag zur spezifischen Wärme (3.25) berechnet.

3.2 Lokalisierte Schwingungen in Cerdihydrid

Im vorangehenden Kap. 3.1 wurde die Dynamik des CeH_2-Gitters unter der Annahme einer CaF_2-Gitterstruktur behandelt. Wird dagegen angenommen, daß im Cerdihydridgitter einige Wasserstoffatome die oktaedrischen statt der tetraedrischen Gitterplätze besetzen, können diese Wasserstoffatome als interstitielle Fremdatome eines Wirtsgitters betrachtet werden. Die Teilnahme der Fremdatome an der Dynamik des Wirtsgitters führt zu lokalisierten Schwingungen.

Zur Bestimmung der Frequenzen der lokalisierten Schwingungen wird eine von Blaesser et al. /BlaP 68/ angegebene Methode verwendet:
In dieser Formulierung sind die drei Schwingungsfrequenzen ω (entsprechend den drei Freiheitsgraden des Fremdatoms) durch die Lösungen der Determinantengleichung

$$\left| m\,(\omega^2-\omega_\delta^2)\,\delta_{\delta\delta'} - \mathrm{Re}\,F_{\delta\delta'}(\omega) \right| = 0 \qquad \delta,\delta' = 1,2,3 \qquad (3.28)$$

gegeben. In dieser Gleichung bezeichnen $\omega_1,\omega_2,\omega_3$ die Schwingungsfrequenzen des interstitiellen Fremdatoms der Masse m im "eingefrorenen" Wirtsgitter. Die Elemente der Matrix F sind durch

$$F_{\delta\delta'}(\omega) = \sum_{\substack{\alpha\ell k \\ \beta\ell' k'}} M_{\delta\alpha}(\ell k)\; M_{\delta'\beta}(\ell' k')\; G_{\alpha\beta}(\ell k,\ell' k';\omega)$$

mit (3.29)

$$M_{\delta\alpha}(\ell k) = \sum_{\beta} e_{\delta\beta}\; M_{\alpha\beta}(\ell k)$$

gegeben, wobei $M_{\alpha\beta}(\ell k)$ die Elemente der Kopplungsmatrix des Fremdatoms an das Atom (ℓk) des Wirtsgitters, $\vec{e}_\delta$ den Polarisationsvektor der Schwingung δ des Fremdatoms und $G_{\alpha\beta}(\ell k,\ell' k';\omega)$ die Greenschen Funktionen /MarM 71/ des perfekten Wirtsgitters bezeichnen. Die Frequenzen der lokalisierten Schwingungen entsprechen somit denen des Fremdatoms im starren Wirtsgitter bis auf eine durch den Term $\mathrm{Re}\,F_{\delta\delta}(\omega)$ beschriebene Frequenzverschiebung aufgrund der Kopplung des Fremdatoms an die Eigenschwingungen des perfekten Wirtsgitters.

Zur Anwendung dieser Formulierung auf das Cerdihydridgitter werden dessen tetraedrische Fehlstellen vernachlässigt, d.h. für das Wirtsgitter wird die CaF_2-Struktur angenommen. Unter dieser Voraussetzung kann zur Berechnung der Greenschen Funktionen des perfekten Wirtsgitters von dem Gittermodell für CeH_2 ausgegangen werden; ebenso kann die Kopplung des Fremdatoms an das Wirtsgitter analog zur Bindung des oktaedrisch angeordneten Wasserstoffatoms (k=4) an die nächst-benachbarten 6 Ceratome (k=1) bzw. 8 tetraedrisch angeordneten Wasserstoffatome (k=2,3) wie im Gittermodell für CeH_3 beschrieben werden:

$$M_{\alpha\beta}(\ell k) \equiv \Phi_{\alpha\beta}(0\ 4,\ \ell k) \qquad k=1,2,3 \tag{3.30}$$

Aus der Bewegungsgleichung des interstitiellen Wasserstoffs im "eingefrorenen" Gitter ergeben sich die Frequenzen ω_δ und die zugehörigen Polarisationsvektoren zu

$$\begin{aligned}
\omega_1^2 &= \frac{1}{m}\left(2\chi + \frac{8}{3}\xi\right) ; \quad \vec{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\
\omega_2^2 &= \frac{1}{m}\left(2\chi + \frac{8}{3}\xi\right) ; \quad \vec{e}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
\omega_3^2 &= \frac{1}{m}\left(2\chi + \frac{8}{3}\xi\right) ; \quad \vec{e}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.31}$$

Wie aus der Gittersymmetrie zu erwarten, sind die Frequenzen ω_δ entartet. Da die Eigenschwingungen längs der Koordinatenachsen polarisiert sind, folgt

$$M_{\delta\alpha}(\ell k) = M_{\alpha\beta}(\ell k) \tag{3.32}$$

Die $M_{\delta\alpha}(\ell k)$ sind reell. Zur Aufstellung der Matrixelemente $\mathrm{Re}\, F_{\delta\delta}(\omega)$ braucht weiterhin deshalb nur der Realteil der durch

$$G_{\alpha\beta}(\ell k,\ell' k';\omega) = \frac{1}{N_q \sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_{\vec{q}j} \frac{e_\alpha(k|\vec{q}j)\ e_\beta^*(k'|\vec{q}j)}{\omega^2 - \omega_j^2(\vec{q})} \times \exp\left[i\vec{q}(\vec{x}(\ell)-\vec{x}(\ell'))\right] \tag{3.33}$$

definierten Greenschen Funktionen betrachtet zu werden. Im Rahmen der berücksichtigten Kopplungen des Fremdatoms an das Wirtsgitter

müßten, ohne Anwendung von Symmetrie-Relationen, insgesamt 196 Greensche Funktionen mit je 9 Elementen berechnet werden. Jedoch ergibt sich aus den für CeH_2 bestimmten verallgemeinerten Frequenzverteilungen (Kap. 5.2), daß der Ausdruck

$$\frac{1}{\sqrt{M_k}} \sum_{\vec{q}j} |\vec{e}(k|\vec{q}j)|$$

bezogen auf die akustischen Schwingungen (j=1,2,3) für die Atome k = 1 (Cer) und k = 2,3 (Wasserstoff) zwar die gleiche Größenordnung hat; bezogen auf die optischen Schwingungen (j=4,..,9) wurde jedoch gefunden, daß dieser Ausdruck für die Atome k = 2,3 etwa 200 mal größer ist als für k = 1. Zusammen mit einer Abschätzung der übrigen in die Berechnung der Greenschen Funktionen (3.33) eingehenden Größen sowie mit der zu erwartenden Größenordnung der Kopplungsparameter läßt sich schließen, daß der wesentliche Beitrag zu Re $F_{\delta\delta'}(\omega)$ durch die Atome k = 2,3 (Wasserstoff) geliefert wird. Die Beschränkung auf diesen Beitrag reduziert die Zahl der zu berechnenden Greenschen Funktionen auf 64. Unter Ausnutzung von Symmetrieeigenschaften des CeH_2-Gitters lassen sich diese weiterhin so reduzieren, daß allein 4 unabhängige Elemente $G_i(\omega)$ bestimmt werden müssen. Es ergibt sich

$$\text{Re } F_{\delta\delta'}(\omega) = \begin{cases} F(\omega) & \text{für } \delta=\delta' \\ 0 & \text{für } \delta\neq\delta' \end{cases} \qquad (3.34)$$

Da Re $F_{\delta\delta'}(\omega)$ diagonal ist, geht die Determinantengleichung (3.28) über in

$$\omega^2 = \omega_\delta^2 + \frac{1}{m} F(\omega) \qquad (3.35)$$

Mit der Entartung der Frequenzen ω_δ folgt weiterhin, daß auch die Frequenzen ω der lokalisierten Schwingungen entartet sind.

Die Funktion $F(\omega)$ ist gegeben durch

$$F(\omega) = \frac{8\xi^2}{9m}\left[-\frac{1}{2\nu} + 3G_1(\omega) + 2G_1'(\omega) + 2G_3'(\omega) - G_2'(\omega) \right]$$

mit

$$G_1(\omega) = \frac{1}{8\pi^3}\int_0^{2\pi} d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\theta_3 \frac{1}{D}\left\{ B^2+2\delta B\,[C_1C_2+2C_2C_3+C_1C_3] + 4\delta^2\left[C_1^2C_2C_3 + C_1C_2^2C_3 + C_1C_2C_3^2 + C_2^2C_3^2 - S_2^2S_3^2\right]\right\}$$

$$G_1'(\omega) = \frac{1}{8\pi^3}\int_0^{2\pi} d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\theta_3 \frac{(C_1C_2-S_1S_2)}{D}\left\{ B^2+2\delta B\,[C_1C_2+2C_2C_3+C_1C_3] + 4\delta^2\left[C_1^2C_2C_3 + C_1C_2^2C_3 + C_1C_2C_3^2 + C_2^2C_3^2 - S_2^2S_3^2\right]\right\}$$

$$G_2'(\omega) = \frac{1}{8\pi^3}\int_0^{2\pi} d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\theta_3 \frac{(C_1C_2-S_1S_2)}{D}\left\{ B^2+2\delta B\,[2C_1C_2+C_2C_3+C_1C_3] + 4\delta^2\left[C_1^2C_2^2 + C_1^2C_2C_3 + C_1C_2^2C_3 + C_1C_2C_3^2 - S_1^2S_2^2\right]\right\}$$

$$G_3'(\omega) = \frac{1}{8\pi^3}\int_0^{2\pi} d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\theta_3 \frac{(C_1C_2-S_1S_2)}{D}\left\{ 2\delta B S_1S_2 + 4\delta^2 S_1S_2\left[C_1C_3 + C_2C_3 + S_3^2\right]\right\} \qquad (3.36)$$

und

$$C_i = \cos\theta_i$$

$$S_i = \sin\theta_i$$

$$B = m\omega^2 - \left(\tfrac{4}{3}\mu + 2\nu + 4\delta\right)$$

$$D = B^3 + 4\delta B^2(C_1C_2 + C_1C_3 + C_2C_3) + 16\delta^2 B\left[C_2C_3(C_1+C_3)(C_1+C_2) + C_1C_3(C_2+C_3)(C_1+C_2) + C_1C_2(C_2+C_3)(C_1+C_3) - S_2^2S_3^2 - S_1^2S_3^2 - S_1^2S_2^2 \right] + 8\delta^3\left[C_1C_2C_3(C_2+C_3)(C_1+C_3)(C_1+C_2) - S_2^2S_3^2C_1(C_2+C_3) - S_1S_2^2C_3(C_1+C_2) - S_1^2S_3^2C_2(C_1+C_3) - 2S_1^2S_2^2S_3^2 \right]$$

4 Neutronen-Flugzeitspektrometer

4.1 Aufbau

Zur Messung zweifach-differentieller Neutronen-Streuquerschnitte mit konventionellen Spektrometern wird aus dem Neutronenspektrum eines Reaktorstrahlrohrs ein monoenergetischer Neutronenstrahl definierter Richtung (Festlegung der Energie E_o und des Impulses $\vec{k}_o$ der einfallenden Neutronen) hergestellt, an der zu untersuchenden Probe gestreut und unter einem bestimmten Winkel (zur Festlegung des Impulses $\vec{k}$ der gestreuten Neutronen) hinsichtlich der Neutronenenergie E analysiert.

Zu den in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurde ein Neutronen-Flugzeitspektrometer (Fig. 6) benutzt, das am radialen Strahlrohr R2 des Hochflußreaktors BR-2 des C.E.N./S.C.K. in Mol (von S. Hautecler und W. van Dingenen) aufgebaut worden ist. Der Neutronenfluß an der Stirnfläche des benutzten Strahlrohrs beträgt etwa 10^{14} n/cm^2 sec.

Der Reaktorneutronenstrahl trifft nach Durchlaufen eines Vorkollimators auf einen 20 cm langen zylindrischen Block aus polykristallinem Beryllium, der auf der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gehalten wird. Der Berylliumblock wirkt als Neutronenfilter derart, daß Neutronen mit Wellenlängen kleiner als 3,95 Å (entsprechend einer Energie größer als 5,2 meV) durch Bragg-Reflexion aus dem Strahl in die Abschirmung gestreut werden, während für Neutronen größerer Wellenlänge ("kalte" Neutronen) keine Bragg-Reflexion im Filter eintreten kann. Die Kühlung des Filters reduziert die inelastische Streuung und dient deshalb zum Erreichen einer möglichst hohen Transmission der kalten Neutronen.

Aus dem gefilterten Neutronenstrahl wird durch Bragg-Reflexion an den (111)-Ebenen eines Blei-Einkristalls (Monochromator) ein monoenergetischer Strahl in Richtung auf die Streuprobe abgelenkt; ein Kollimator beschränkt seine vertikale Divergenz.

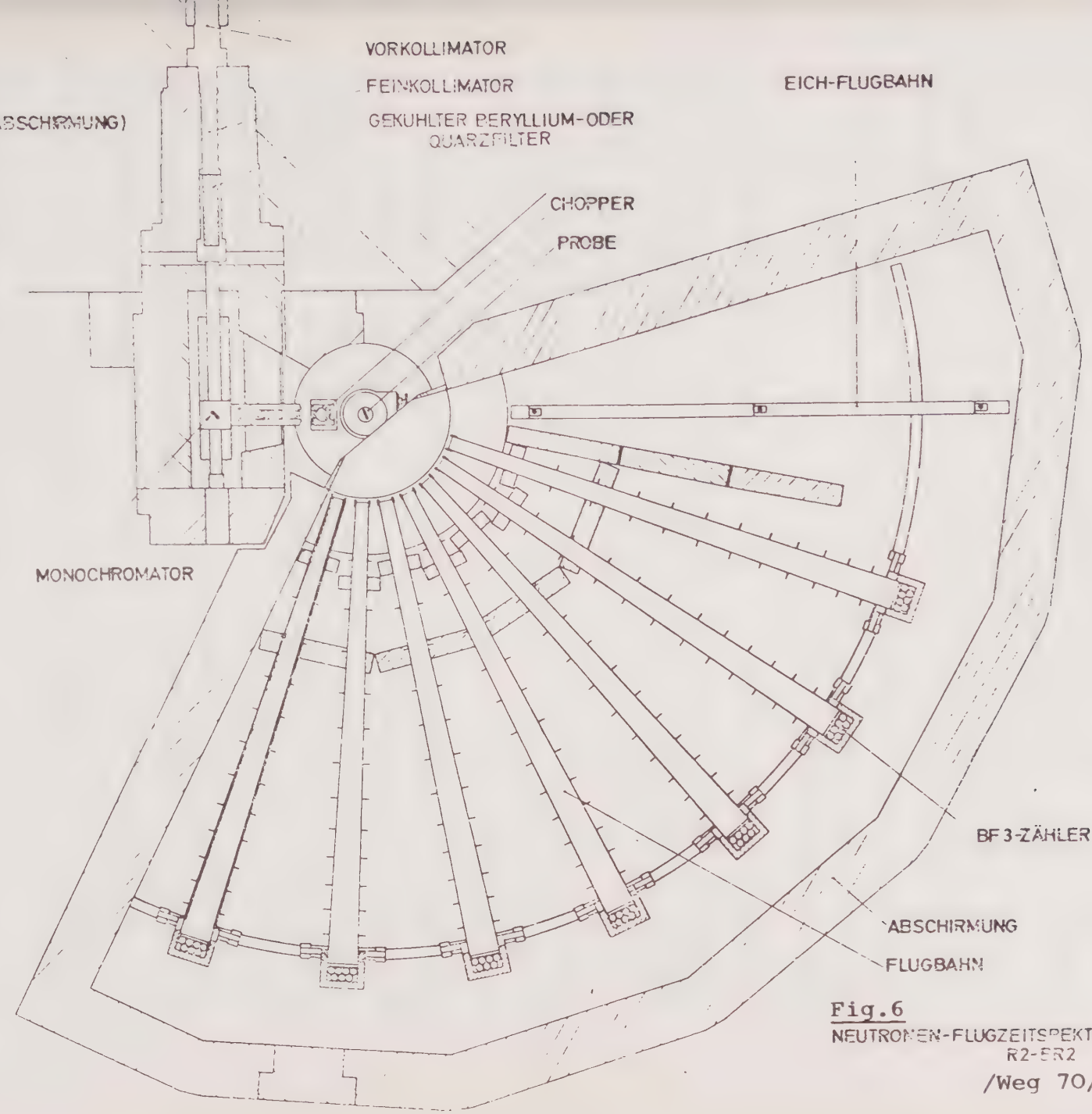


Fig.6
NEUTRONEN-FLUGZEITSPEKTROMETER
R2-ER2
/Weg 70/

Nach dem Kollimator ist ein Monitor (U^{235}-Spaltkammer) angeordnet, der zur Normierung der auf die Probe auffallenden Neutronenintensität dient.

Zwischen Kollimator und Streuprobe befindet sich weiterhin ein Fermi-Chopper, der einzelne Neutronenpulse für die Anwendung der Flugzeittechnik erzeugt. Der Chopper-Rotor hat gerade Schlitze; er wird mit einer Drehzahl von 5500 Upm (± 0,1%) betrieben. Pro Umdrehung liefert der Rotor zwei Neutronenpulse; in Phase zu ihnen wird als Startsignal für die Flugzeitmessung jeweils ein Impuls dadurch erzeugt, daß ein Lichtstrahl an einem mit dem Rotor umlaufenden planparallelen Spiegel in einen Photomultiplier reflektiert wird.

Der gepulste Neutronenstrahl fällt mit einem Querschnitt von 7 x 5 cm^2 auf die Probe. Zur Untersuchung der Flugzeitverteilung der gestreuten Neutronen stehen sieben evakuierte Flugbahnen zur Verfügung, mit denen ein Streuwinkel-Bereich von -10° bis $+110^{\circ}$ ausgenutzt werden kann. An den Flugbahnenden, die einen Querschnitt von 20 x 40 cm^2 haben, sind jeweils sieben BF_3-Zählrohre (20^{th} Century) in zwei Schichten zu vier und drei Detektoren zu einer Zählrohrbank angeordnet.

Eine weitere Eichflugbahn, auf der zwei BF_3-Zählrohre verschiebbar angebracht sind, dient zur Bestimmung der einfallenden Neutronenwellenlänge sowie der Zeitdifferenz zwischen dem elektronischen Startsignal und dem Startzeitpunkt der gestreuten Neutronen am Probenort.

Die Flugbahnen sind in einem Abschirmbunker aus stahlumkleideten Borax-Paraffin-Blöcken untergebracht. Zur weiteren Reduktion des Untergrundes befindet sich auch Abschirmmaterial um die einzelnen Flugbahnen sowie um die Detektoren. Der Monochromator hat eine eigene starke Abschirmung.

Die Messung der Flugzeitverteilungen der gestreuten Neutronen erfolgt mit einem 4096-Kanal-Flugzeitanalysator (TMC). Jeder Detektorbank wird ein Bereich von 256 Kanälen zugeordnet.

4.2 Justierung

Die aus dem Beryllium-gefilterten Teil des Reaktorneutronen-Spektrums ($\lambda > 3{,}95$ Å) durch den Blei-Einkristall ausgesonderte Neutronenwellenlänge wurde aus Intensitätsgründen nahe der unteren Grenzwellenlänge gewählt. Ihr genauer Wert wurde aus der Flugzeit über den ausgemessenen Abstand der beiden Detektoren auf der Eichflugbahn zu $\lambda_o = 4{,}147$ Å bestimmt; dieser Wellenlänge entspricht eine Energie $E_o = 4{,}756$ meV.

Die Streuwinkel der einzelnen Flugwege waren

$\vartheta_1 = 15{,}3^o$ $\quad \vartheta_2 = 30{,}3^o$ $\quad \vartheta_3 = 45{,}3^o$
$\vartheta_4 = 60{,}3^o$ $\quad \vartheta_5 = 75{,}3^o$ $\quad \vartheta_6 = 90{,}3^o$
$\vartheta_7 = 105{,}3^o$

Mit der Einfallsenergie E_o ergibt sich für die einzelnen Streuwinkel die in Fig. 7 dargestellte Relation zwischen Energie- und Impulsübertrag an das streuende System.

Über die Bestimmung der Länge der Flugwege wird in Kapitel 4.5 berichtet.

4.3 Neutronen-Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektorbänke

Die Neutronen-Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektorbänke hängt von den Charakteristiken der einzelnen BF_3-Zählrohre sowie von der Energie der auffallenden Neutronen ab. Eine absolute Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit (durch Messung eines bekannten Streuquerschnitts) wurde nicht durchgeführt, da ein Computer-Programm zur Korrektur der Mehrfach-Streuung an der Probe nicht zur Verfügung stand.

Für die Abhängigkeit der (relativen) Nachweiswahrscheinlichkeit ε von der Neutronenenergie E wurde mit der in Fig. 8 skizzierten Geometrie der Detektorbank die Beziehung

$$\varepsilon(E) = 1 - \left\{ \frac{1}{4}\frac{1}{R} \int_o^R \exp\left[-2\,\Sigma_a(E)\,\sqrt{2Ry - y^2}\,\right] dy \right. \qquad (4.1)$$
$$\left. + \frac{3}{4}\frac{1}{R} \int_o^R \exp\left[-2\,\Sigma_a(E)\left(\sqrt{2Ry - y^2} + \sqrt{R^2 - y^2}\,\right)\right] dy \right\}$$

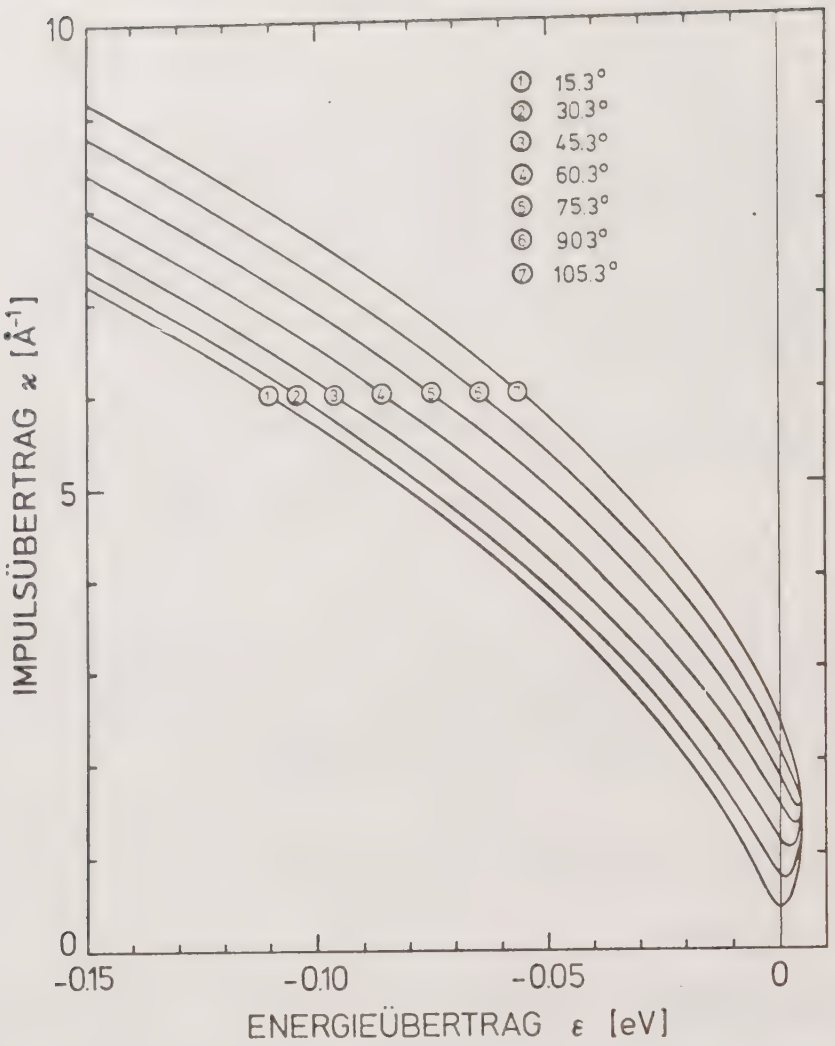


Fig. 7 Beziehung zwischen Energie- und Impulsübertrag an das streuende System für die einzelnen Streuwinkel des Spektrometers bei einer Neutronen-Einfallsenergie von 4.756 meV

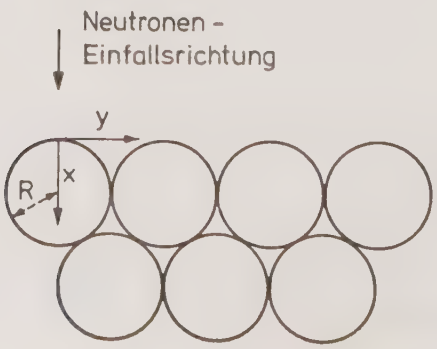


Fig. 8 Geometrie der Detektorbank

hergeleitet, in der $\Sigma_a(E)$ den (makroskopischen) Wirkungsquerschnitt der Reaktion $B^{10}(n,\alpha)Li^7$ bezeichnet.

Der mit den Detektordaten (Radius R = 2.5 cm, Füllgasdruck p = 700 Torr) berechnete Verlauf von $\varepsilon(E)$ ist in Fig. 9 dargestellt. Der makroskopische Reaktionsquerschnitt

$$\Sigma_a(E) = N_L \frac{\rho}{M} \sigma_a(E) \qquad (4.2)$$

(N_L Loschmidtzahl; M Molekulargewicht und ρ Dichte des BF_3) wurde aus dem Wert

$$\sigma_a(25.3\ \text{meV}) = 3835\ \text{barn} \quad /\text{GubM 68}/ \qquad (4.3)$$

für den (mikroskopischen) Reaktionsquerschnitt $\sigma_a(E)$ bestimmt, der mit $1/\sqrt{E}$ verläuft.

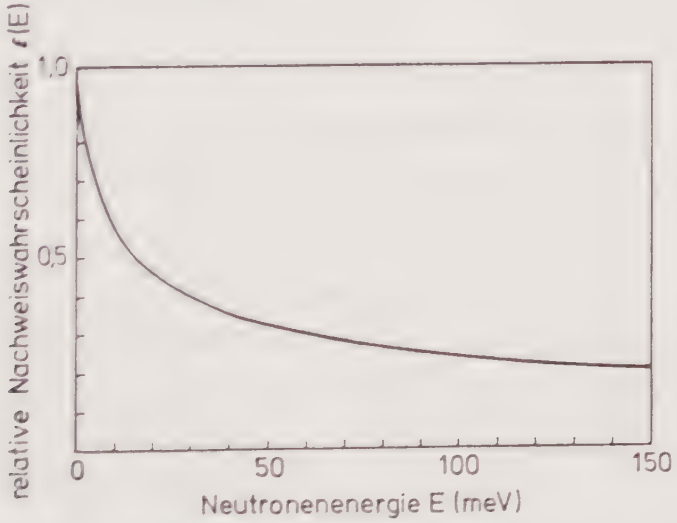


Fig. 9 Energieabhängigkeit der relativen Neutronen-Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektorbank

4.4 Probenbehälter

Die Behälter der zu den Streuexperimenten an CeH_x benutzten polykristallinen Hydridproben bestehen aus zwei ineinander gesetzten Aluminium-Teilen, die durch einen Elektronenstrahl miteinander verschweißt wurden (Fig. 10). Der zwischen beiden Teilen verbleibende Probenraum ist durch einen Füllstutzen zugänglich. (Die Probenfüllung erfolgt in einer Glove-Box unter Argon, da Cerhydrid stark pyrophor ist.)

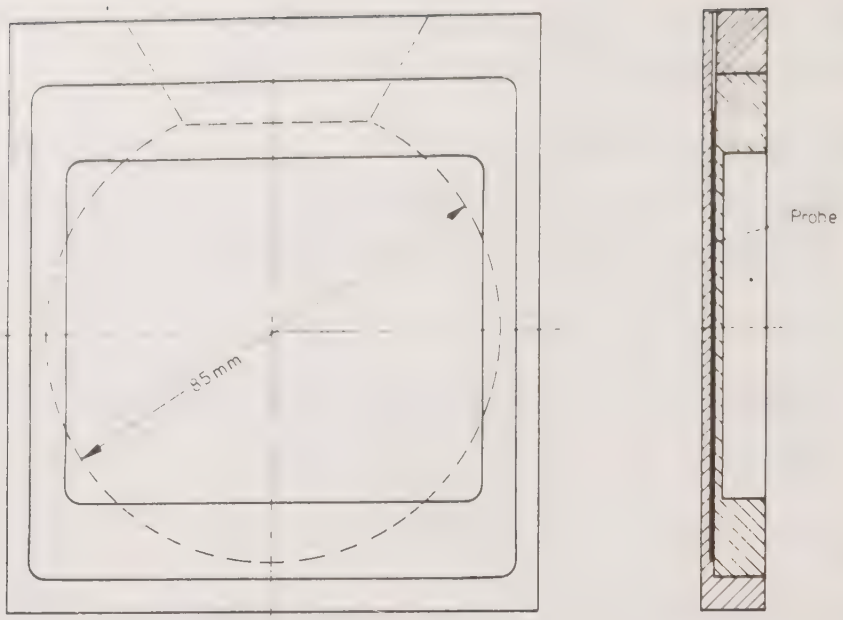


Fig. 10 Probenbehälter

Die schmalen Seiten eines Probenbehälters sind mit einem Heizdraht umwickelt. Die Probentemperatur kann mit drei in die Behälterwand eingefügten (Chromel-Alumel-) Thermoelementen gemessen werden.

Zur Reduzierung der Neutronenstreuung an den Wänden eines Behälters wurde der massive Rand mit einer Kadmiumfolie bedeckt; das verbleibende "Fenster" hat einen Querschnitt von 6,5 x 8 cm^2. Um weiterhin einen Untergrundbeitrag durch Streuung an Luft zu vermeiden, wurden die Probenbehälter in einen evakuierbaren Aluminium-Zylinder eingesetzt.

4.5 Auflösung

Allgemein ist in einem Neutronen-Streuexperiment der zweifach-differentielle Streuquerschnitt $\sigma(\vec{\kappa},\omega)$ mit dem gemessenen Spektrum $F(\vec{\kappa},\omega)$ über die Beziehung

$$F(\vec{\kappa},\omega) = \int\int R(\vec{\kappa}-\vec{\kappa}',\omega-\omega')\ \sigma(\vec{\kappa}',\omega')\ d\vec{\kappa}'\ d\omega' \qquad (4.4)$$

verbunden, wobei $R(\vec{\kappa},\omega)$ die Auflösungsfunktion des Spektrometers ist.

Bei einem Neutronen-Flugzeitspektrometer äußert sich die Auflösung hinsichtlich Impuls- und Energie-Übertrag als Auflösungsfunktion in der Neutronen-Flugzeit: Ein unter einem mittleren Streuwinkel ϑ aufgenommenes Flugzeitspektrum $F(t,\vartheta)$ hängt mit dem (in der Neutronen-Flugzeit t ausgedrückten) zweifach-differentiellen Streuquerschnitt $F_o(t,\vartheta)$ zusammen über

$$F(t,\vartheta) = \int_{-\infty}^{\infty} R(t-t',\vartheta) \; F_o(t',\vartheta) \; dt' \qquad (4.5)$$

Die wesentlichen Beiträge zur Auflösungsfunktion $R(\tau,\vartheta)$ des in Kapitel 4.1 beschriebenen Spektrometers sind

(a) Mosaik-Breite des Monochromatorkristalls
(b) Divergenz der Kollimatoren
(c) Form des Chopper-Pulses
(d) Orientierung und Abmessungen der Streuprobe
(e) Detektor-Anordnung.

Die Beiträge (d) und (e) führen dazu, daß die Auflösungsfunktion von der Energie E der gestreuten Neutronen abhängig wird:

$$R = R(E,\tau,\vartheta).$$

Für elastische Streuung ($E = E_o$) ist die Auflösungsfunktion direkt experimentell bestimmbar; in diesem Fall gilt

$$F_o^{el}(t,\vartheta) \sim \delta(t-t_o) \qquad \text{für } \vartheta = \text{const.} \qquad (4.6)$$

und somit

$$F^{el}(t,\vartheta) \sim R(E_o,t-t_o,\vartheta), \qquad (4.7)$$

wobei t_o die der Energie E_o entsprechende Flugzeit bezeichnet.

Aus der für die elastische Streuung erhaltenen experimentellen Auflösungsfunktion läßt sich die für die inelastische Streuung geltende näherungsweise ableiten:

Hierzu wird angenommen, daß die Beiträge (a) bis (d) zu einer in der Zeit gaußförmigen Intensitätsverteilung $G(E,\tau,\vartheta)$ der Neutronen am Detektor führen. Die Auflösungsfunktion ist dann

durch Faltung dieser Gaußfunktion mit einer Funktion $D(E,\tau)$ gegeben, welche den Beitrag der Detektorbank zur Auflösung beschreibt:

$$R(E,\tau,\vartheta) = \int_{-\infty}^{\infty} D(E,\tau')\ G(E,\tau-\tau',\vartheta)\ d\tau' \qquad (4.8)$$

Die Funktion $D(E,\tau)$ wird als Wahrscheinlichkeit angesetzt, daß ein zur Zeit $\tau=0$ auf die Detektorbank auftreffendes Neutron der Energie E zur Zeit τ absorbiert wird. Für die bereits als Fig. 8 dargestellte Geometrie der Detektorbank und mit den in Kapitel 4.3 angegebenen Bezeichnungen ergibt sich

$$D(E,\tau) = \frac{\Sigma_a(E)}{\varepsilon(E)\ R}\sqrt{\frac{2E}{m_n}}\begin{cases} B_1(x) & 0 \le x \le \sqrt{3}R \\ B_1(x) + B_2(x') & \sqrt{3}R \le x \le 2R \\ B_2(x') & 2R \le x \le (2+\sqrt{3})R \end{cases} \qquad (4.9)$$

mit

$$x = \tau\sqrt{\frac{2E}{m_n}} \quad ; \quad x' = x - \sqrt{3}R$$

$$B_1(x) = \int_0^{\sqrt{2xR-x^2}} \exp\left[-\Sigma_a(E)\left(\sqrt{R^2-y^2} + x - R\right)\right] dy$$

$$B_2(x') = \frac{3}{4}\int_0^{\sqrt{2x'R-x'^2}} \exp\left[-\Sigma_a(E)\left(\sqrt{R^2-y^2}+2\sqrt{2yR-y^2}+x'-R\right)\right] dy$$

m_n als Masse des Neutrons.

Die Funktion $D(E,\tau)$ wurde so normiert, daß

$$\int_{-\infty}^{\infty} D(E,\tau)\ d\tau = 1 \ . \qquad (4.10)$$

Der Verlauf von $D(E,\tau)$ für die Neutronen-Einfallsenergie E_o ist in Fig. 11 dargestellt.

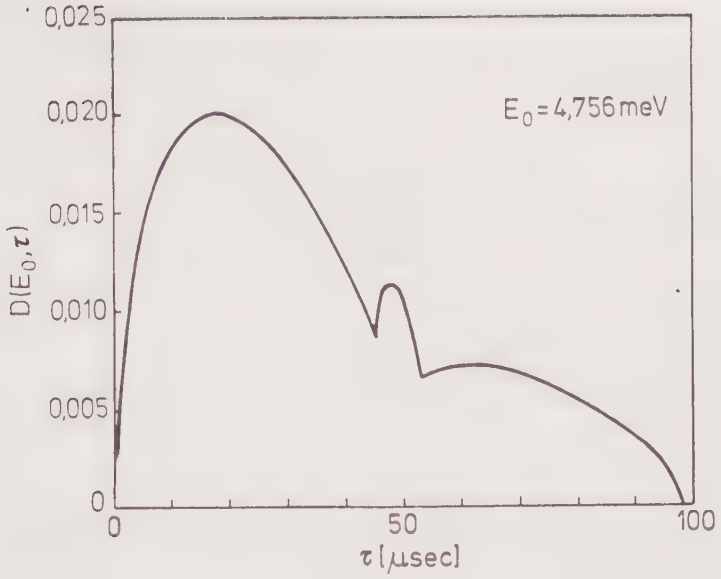


Fig. 11 Differentielle Neutronen-Absorptionswahrscheinlichkeit $D(E,\tau)$ in der Detektorbank für die Neutronen-Einfallsenergie E_o

Die Funktion

$$G(E,\tau,\vartheta) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\ \frac{1}{W(E,\vartheta)}\ \exp\left[-\frac{4\ \ln 2}{W^2(E,\vartheta)}\ \tau^2\right] \qquad (4.11)$$

mit der die in der Zeit τ gaußförmige Intensitätsverteilung der Neutronen am Detektor beschrieben wird, hat eine aus der geometrischen Anordnung und den Abmessungen der Streuprobe resultierende Abhängigkeit der Halbwertsbreite $W(E,\vartheta)$ von der Energie E der gestreuten Neutronen und dem Streuwinkel ϑ : Wie in Fig. 12 für die im Streuexperiment an CeH_x gewählte Streugeometrie (Anordnung der Probe unter 45^o zum einfallenden Neutronenstrahl, Untersuchung der in Transmission gestreuten Neutronen) skizziert ist, können für an verschiedenen Orten der Streuprobe gestreute Neutronen eines Chopper-Pulses unterschiedliche Flugzeiten zum gleichen Detektor auftreten. Die Flugzeitdifferenzen sind für die einzelnen Streuwinkel verschieden; bis auf den Streuwinkel, bei dem Probenebene und Detektorebene parallel sind ($\vartheta = 45^o$), hängen sie darüber hinaus auch von der Energie der gestreuten Neutronen ab.

Für die elastische Streuung läßt sich die Halbwertsbreite $W(E_o,\vartheta)$ der Gaußfunktion aus der experimentell für die einzelnen Streuwinkel bestimmten Auflösungsfunktion $R(E_o,\tau,\vartheta)$ ermitteln.

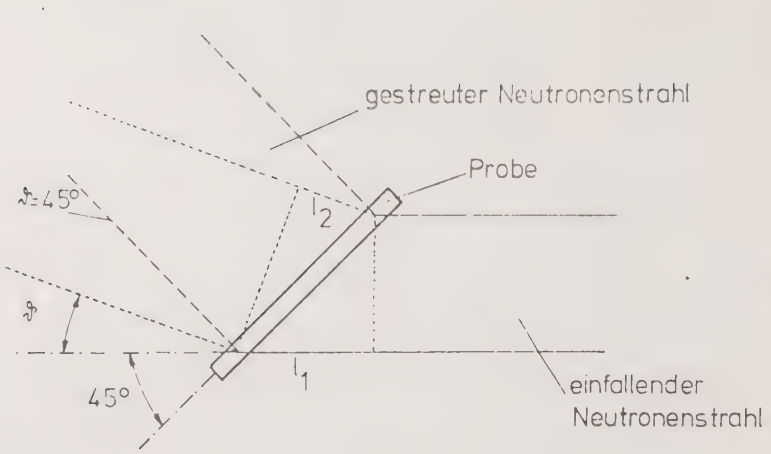


Fig. 12 Einfluß der Probengeometrie auf die Auflösungsfunktion

Diese Auflösungsfunktion wurde aus einem Streuexperiment an Neopentan $C(CH_3)_4$ erhalten: Ein Probenhalter gleicher Abmessungen wie in den Streuexperimenten an CeH_x wurde in einen Kryostaten eingesetzt, mit Neopentan gefüllt und auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlt. Bei einem Dampfdruck von 1 atm. liegt Neopentan bei der Probentemperatur ($\sim$ 79 K) im kristallinen Zustand vor. Da die Probentemperatur weit unterhalb des Übergangs zur plastisch-kristallinen Phase des Neopentans (140 K) liegt, sollte die elastische Streuung nicht durch diffusive Bewegungen beeinflußt werden. Somit wurde angenommen, daß der elastische Peak in der Flugzeitverteilung der (vorwiegend inkohärent am Wasserstoff des Neopentans) gestreuten Neutronen die Auflösungsfunktion repräsentiert.

Für verschiedene Werte der Halbwertsbreite $W(E_o,\vartheta)$ wurde das Faltungsintegral (4.8) berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. In Fig. 13 ist für vier der sieben Streuwinkel die optimal erreichte Übereinstimmung dargestellt.

Für den Streuwinkel $\vartheta = 45^o$ ist die so ermittelte Halbwertsbreite der Gaußfunktion von der Energie der gestreuten Neutronen unabhängig

$$W(E,\vartheta=45^o) = W(E_o,\vartheta=45^o). \qquad (4.12)$$

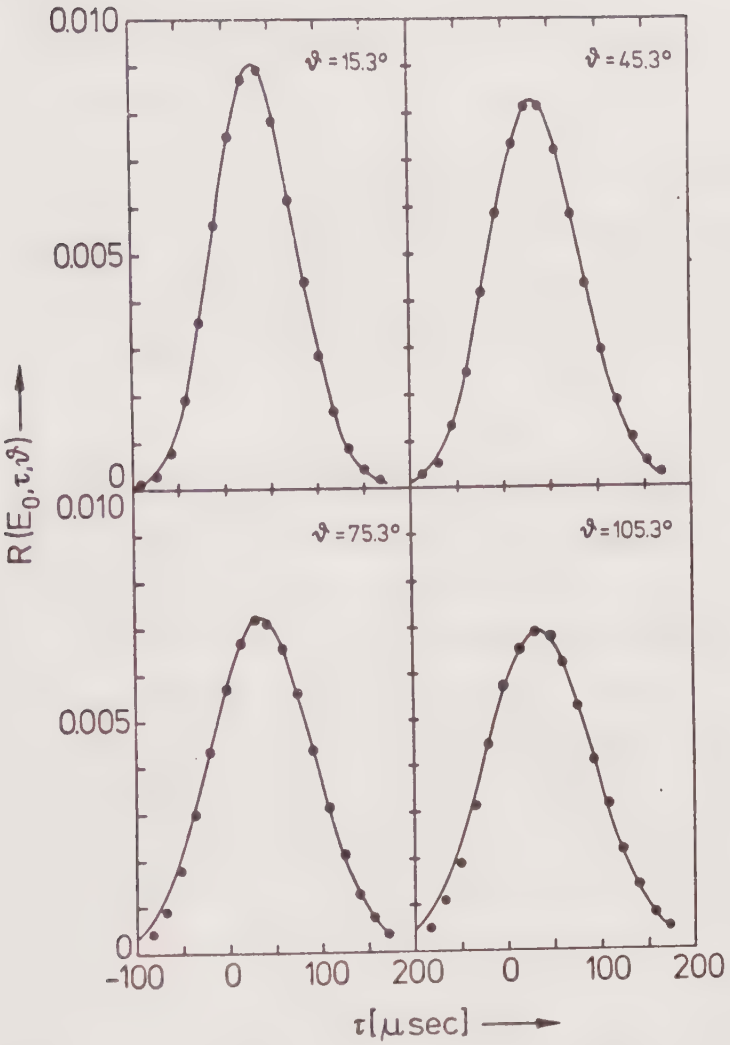


Fig. 13 Experimentelle (●●●) und angepaßte (——) Auflösungsfunktion für elastische Streuung

Für die übrigen Streuwinkel wurde der Ausdruck

$$\Delta(E_o,\vartheta) = \sqrt{\left|W^2(E_o,\vartheta) - W^2(E_o,\vartheta=45^o)\right|} \qquad (4.13)$$

als Beitrag der Probengeometrie zur Halbwertsbreite der Gaußfunktion betrachtet; die Energieabhängigkeit dieses Beitrags wurde nach

$$\Delta(E,\vartheta) = \sqrt{\frac{E_o}{E}}\,\Delta(E_o,\vartheta) \qquad (4.14)$$

und die Energieabhängigkeit der Halbwertsbreite nach

$$W^2(E,\vartheta) = W^2(E_o,\vartheta=45^o) \pm \Delta^2(E,\vartheta) \qquad (4.15)$$

berechnet. Für Streuwinkel $\vartheta < 45^{\circ}$ ist in (4.15) das negative, für Streuwinkel $\vartheta > 45^{\circ}$ das positive Vorzeichen zu setzen (vgl. Fig. 12).

Die so bestimmte Auflösungsfunktion $R(E,\tau,\vartheta)$ läßt sich für alle in den Streuexperimenten ausgewerteten Neutronenenergien gut durch eine Gaußfunktion mit der Halbwertsbreite $H(E,\vartheta)$ approximieren. In Fig. 14 ist die Abhängigkeit dieser Halbwertsbreite von der Neutronenenergie und dem Streuwinkel dargestellt.

Das Zentrum der die Auflösungsfunktion (4.8) approximierenden Gaußfunktion liegt bei einer Zeit $\tau=\tau_o(E)$, welche nach der Definition der differentiellen Neutronen-Absorptionswahrscheinlichkeit (4.9) die mittlere Zeit zwischen Eintritt und Absorption eines Neutrons der Energie E in der Detektorbank angibt. Die mittlere Flugzeit eines mit der Energie E gestreuten Neutrons setzt sich somit aus der Flugzeit über die Strecke Probenmitte - Detektor-Stirnfläche und der Zeit $\tau_o(E)$ zusammen. Äquivalent hierzu ist, die mittlere Flugzeit über einen "effektiven" Flugweg zu nehmen und bei dieser Flugzeit die Auflösungsfunktion zu zentrieren.

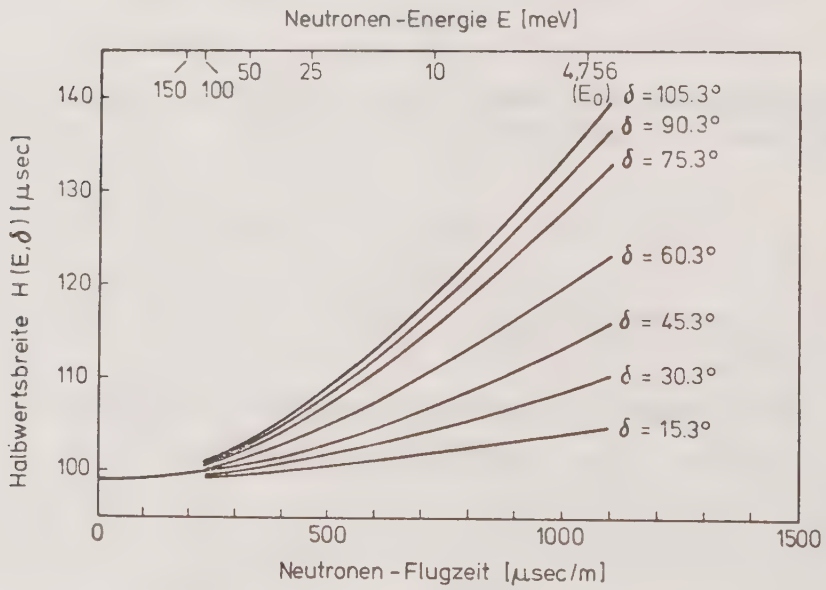


Fig. 14 Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Auflösungsfunktion von der Energie der unter dem Winkel ϑ gestreuten Neutronen

Experimentell lassen sich die effektiven Längen der einzelnen Flugwege für die Einfallsenergie E_o aus dem Streuexperiment an Neopentan bestimmen: Aus der (in Kapitel 4.2 beschriebenen) Justierung sind die Neutronen-Einfallsenergie und der Nullpunkt der Flugzeitskala bekannt; aus der dem Zentrum des elastischen Peaks entsprechenden Flugzeit läßt sich somit auf die Flugweglänge bei der Einfallsenergie E_o schließen. Die für die einzelnen Flugwege erhaltenen Werte liegen zwischen 4.005 m und 4.020 m.

Für eine Neutronenenergie $E=E_o$ läßt sich die effektive Flugweglänge dadurch bestimmen, daß die der Zeit $\tau_o(E)$ entsprechende mittlere Absorptionslänge (Fig. 15) mit der für $\tau_o(E_o)$ verglichen wird.

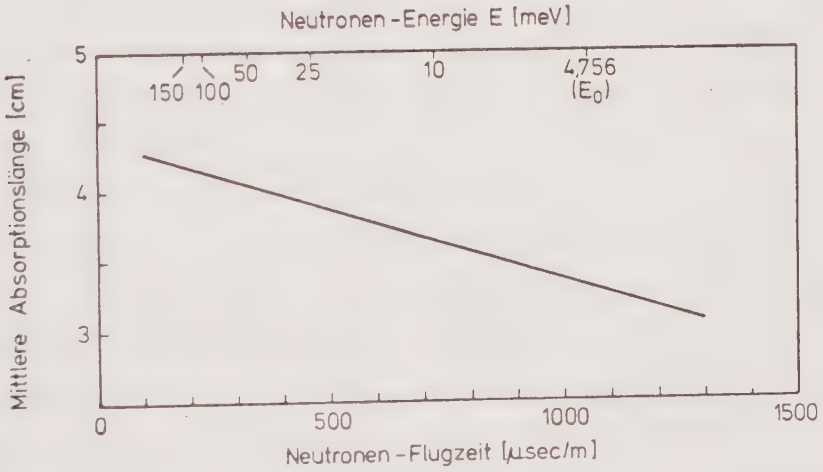


Fig. 15 Energie-Abhängigkeit der mittleren Neutronen-Absorptionslänge in der Detektorbank

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Experimentelle Ergebnisse

Für einen der sieben Streuwinkel zeigt Fig. 16 das (bei einer Probentemperatur von 70 °C aufgenommene) Flugzeitspektrum an Cerdi- und an Certrihydrid gestreuter Neutronen. Beide Spektren sind hinsichtlich des Untergrunds und der Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektorbank korrigiert. Die benutzten Cerhydridproben hatten nach Angaben des Herstellers (INTERATOM, Bensberg) die Zusammensetzung $CeH_{1.98}$ und $CeH_{2.72}$.

In beiden dargestellten Flugzeitspektren tritt ein der elastischen Streuung entsprechendes Maximum hoher Intensität auf. Die Wechselwirkung der Neutronen mit den akustischen Gitterschwingungen führt zu einem schwachen Maximum, das in beiden Flugzeitspektren bei Neutronen-Energieüberträgen von ~10 meV liegt. Die Wechselwirkung mit den optischen Gitterschwingungen ergibt im Flugzeitspektrum für $CeH_{1.98}$ ein (bei dem Neutronen-Energieübertrag 106 meV zentriertes) Maximum; für $CeH_{2.72}$ ergibt sie eine breitere Verteilung, die sich als Überlagerung von 2 Maxima herausstellen wird. Ein lokalisierten Schwingungen interstitieller Wasserstoffatome zugeschriebenes Nebenmaximum, das im Flugzeitspektrum für $CeH_{1.98}$ des im Anhang beschriebenen Experiments auftritt, wird im hier für $CeH_{1.98}$ dargestellten Flugzeitspektrum aus statistischen Gründen nicht aufgelöst.

Für jeden der sieben Streuwinkel wurde das für $CeH_{1.98}$ und $CeH_{2.72}$ erhaltene Flugzeitspektrum darauf untersucht, ob eine "quasi-elastische" Streuung auftritt. Dazu wurde an die Verteilung der elastisch gestreuten Neutronen jeweils eine Gaußfunktion angepaßt. Es ergab sich, daß sowohl für $CeH_{1.98}$ als auch für $CeH_{2.72}$ die Halbwertsbreite der angepaßten Gaußfunktion innerhalb der Fehlergrenzen mit der Halbwertsbreite der für den entsprechenden Streuwinkel erhaltenen Auflösungsfunktion (Kap. 4.5) übereinstimmt. Die Genauigkeit, mit der die Halbwertsbreite (in meV) der angepaßten Gaußfunktion und der Auflösungsfunktion zu bestimmen war, betrug jeweils 2%.

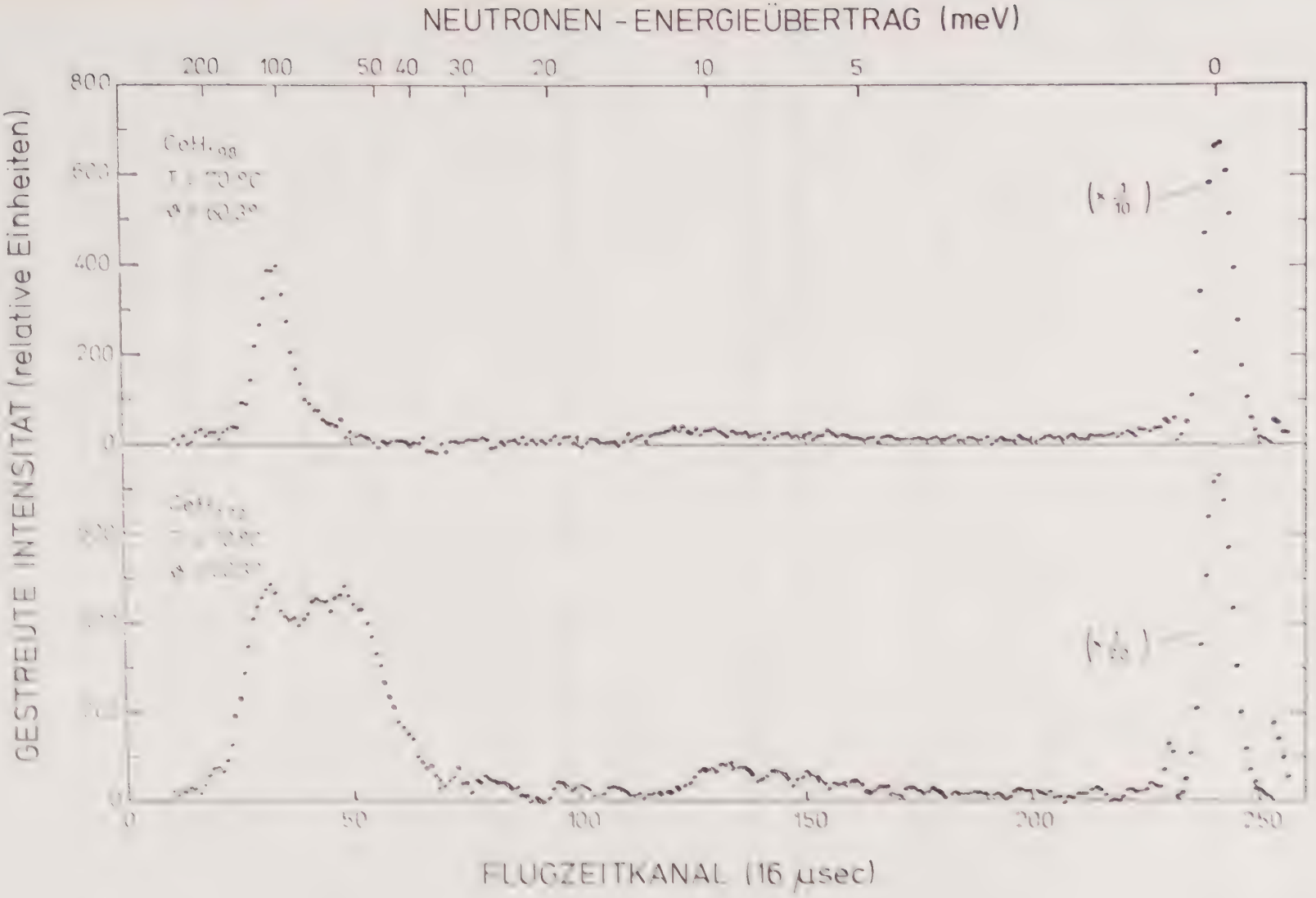


Fig. 16 Flugzeitspektrum an $CeH_{1.98}$ und $CeH_{2.72}$ gestreuter Neutronen

Mit diesen Fehlergrenzen ließ sich abschätzen, daß die Größenordnung des Koeffizienten D der Wasserstoff-Selbstdiffusion in $CeH_{1.98}$ und $CeH_{2.72}$ maximal

$$D \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

betragen kann. Zu dieser Abschätzung wurde die Beziehung /Gis 72/

$$\Delta E_{1/2} = 2 \hbar \kappa^2 D \qquad (5.1)$$

benutzt, welche die hinsichtlich der Auflösung korrigierte Halbwertsbreite $\Delta E_{1/2}$ einer Verteilung "quasi-elastisch" gestreuter Neutronen für kleine Impulsüberträge ($\kappa << \frac{2\pi}{l}$ mit l als Wasserstoff-Sprunglänge) mit dem Diffusionskoeffizienten verbindet.

Die Verteilung der unelastisch gestreuten Neutronen in den für $CeH_{1.98}$ und $CeH_{2.72}$ erhaltenen Flugzeitspektren wurde durch die im folgenden beschriebenen Modellrechnungen gitterdynamisch analysiert.

5.2 Modellrechnungen

Im gitterdynamischen Modell für das ideale CeH_2- und CeH_3-Gitter sowie in der Beschreibung lokalisierter Schwingungen im Cerdihydrid-Gitter (Kap. 3) wurden Parameter ("Kraftkonstanten")

$$\left.\frac{\partial^2 \Phi_{kk'}(R)}{\partial R^2}\right|_{R=R_o}$$

der atomaren Wechselwirkungen zwischen den Gitteratomen

$k = 1$	Ce
$k = 2$ $k = 3$	H_t (tetraedrisch angeordnet)
$k = 4$	H_O (oktaedrisch angeordnet) H_I (interstitiell in der Dihydrid-Struktur angeordnet)

eingeführt, die in Tab. 2 noch einmal zusammengestellt sind.

Parameter-Symbol	Wechselwirkung zwischen	im Abstand R_o
ζ	Ce - Ce	$a/\sqrt{2}$
μ	Ce - H_t	$\sqrt{3}a/4$
ν	H_t - H_t	$a/2$
δ	H_t - H_t	$a/\sqrt{2}$
χ	Ce - H_o, H_I	$a/2$
ξ	H_t - H_o, H_I	$\sqrt{3}a/4$
η	H_o - H_o	$a/\sqrt{2}$

Tab. 2 Im gitterdynamischen Modell für Cerhydrid berücksichtigte atomare Wechselwirkungen

Für das ideale CeH_2-Gitter (k = 1,2,3) enthält das dynamische Modell die vier Parameter ζ,μ,ν,δ und für das ideale CeH_3-Gitter (k = 1,2,3,4) darüber hinaus die Parameter χ,ξ,η. Die Parameter χ und ξ beschreiben in der Behandlung lokalisierter Schwingungen in Cerdihydrid auch die Wechselwirkung interstitieller, auf oktaedrischen Zwischengitterplätzen der Dihydrid-Struktur angeordneter Wasserstoffatome H_I mit den Atomen des Wirtsgitters.

Es wurde versucht, numerische Werte der Parameter so zu bestimmen, daß die experimentell erhaltenen Flugzeitverteilungen unelastisch gestreuter Neutronen, die experimentelle Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen sowie die experimentell bestimmte Frequenz lokalisierter Schwingungen in Cerdihydrid durch das gitterdynamische Modell beschrieben werden.

Ausgegangen wurde von Ergebnissen, die von Korst und Warf /KorW 66/ aus einer Interpretation des Wasserstoff-Partialdrucks im Cer-Wasserstoff-System (für Konzentrationen x = H/Ce zwischen $x \sim 1.8$ und $x \sim 2.4$) durch ein thermodynamisch-statistisches Modell /TakS 62/ erhalten wurden. Bestimmt wurde die Energie der Wechselwirkung tetraedrisch und oktaedrisch angeordneter Wasserstoffatome mit den umgebenden Gitteratomen; aus den numerischen Werten ergab

sich für die hier eingeführten Zweiteilchen-Potentiale $\varphi_{kk'}(R)$ im jeweiligen Gleichgewichtsabstand R_o (vgl. Tab. 2)

$$\begin{aligned}
&\varphi_{H_t\text{-}Ce}(R_o) = -17.3 \text{ kcal/Mol H} \\
&\varphi_{H_o\text{-}Ce}(R_o) + \tfrac{4}{3}\,\varphi_{H_o\text{-}H_t}(R_o) = -12.0 \text{ kcal/Mol H} \\
&\varphi_{H_t\text{-}H_t}(R_o) = -1.5 \text{ kcal/Mol H (für } R_o = a/2) \\
&\varphi_{H_o\text{-}H_o}(R_o) = 0.27 \text{ kcal/Mol H}
\end{aligned} \qquad (5.2)$$

Diese Werte zeigen, daß die H_t-H_t-Wechselwirkung anziehend und die H_o-H_o-Wechselwirkung abstoßend ist, während über die H_o-H_t-Wechselwirkung keine Aussage gemacht werden kann. (Die offensichtlich unterschiedliche Wechselwirkung zwischen den Atomen H_t untereinander und zwischen den Atomen H_o untereinander wurde im gitterdynamischen Modell für CeH_3 dadurch berücksichtigt, daß für sie zwei Parameter δ,η eingeführt wurden, obwohl beide eine H-H-Wechselwirkung im Abstand $R_o = a/\sqrt{2}$ beschreiben.) Zu den von Korst und Warf angegebenen Wechselwirkungsenergien ist anzumerken, daß aus ihnen für $CeH_{2.00}$ bei 600 °C eine erheblich höhere Frenkel-Defektkonzentration berechnet wurde als die in anderen thermodynamischen Rechnungen bestimmte /LibL 67/. Diese Diskrepanz deutet auf zu große Werte für die Bindung oktaedrisch angeordneter Wasserstoffatome H_o im Vergleich zu denen für die Bindung tetraedrisch angeordneter Wasserstoffatome H_t hin. Die oben gezogenen Schlüsse hinsichtlich der H-H-Wechselwirkung sollten jedoch richtig bleiben, da eine abstoßende H_t-H_t-Wechselwirkung bzw. eine anziehende H_o-H_o-Wechselwirkung die erwähnte Diskrepanz in der Frenkel-Defektkonzentration noch weiter vergrößern würde.

Eine ähnliche Analyse /LigL 69/ anderer Messungen des Wasserstoff-Partialdrucks im Cer-Wasserstoffsystem (für Konzentrationen $x \sim 2.0$ bis $x \sim 2.3$) bestätigte eine abstoßende H_o-H_o-Wechselwirkung; der erhaltene Wert für $\varphi_{H_o\text{-}H_o}(R_o)$ ist in Übereinstimmung mit dem in (5.2) angegebenen.

5.2.1 Cerdihydrid

Um einen ersten Parameteransatz zu erhalten, wurde die Säkulargleichung (3.3) mit den Elementen der dynamischen Matrix (3.11) des CeH_2-Gitters für den Wellenvektor $\vec{q} = \vec{O}$ gelöst, wobei $M = \infty$ gesetzt wurde. Es ergaben sich die drei jeweils 3-fach entarteten Eigenwerte

$$\begin{aligned} \omega_1^2(\vec{O}) &= 0 && \text{(akustische Zweige)} \\ \omega_2^2(\vec{O}) &= \frac{1}{m}\frac{4}{3}\mu && \text{(optische Zweige)} \\ \omega_3^2(\vec{O}) &= \frac{1}{m}\left(\frac{4}{3}\mu + 4\nu\right) && \text{(optische Zweige)} \end{aligned} \qquad (5.3)$$

Diese Eigenwerte legen μ und ν soweit fest, daß die optischen Frequenzen $\omega_2(\vec{O})$ und $\omega_3(\vec{O})$ zu Neutronen-Energieüberträgen innerhalb des für $CeH_{1.98}$ beobachteten Maximums führen.

Aus der Berechnung von Frequenzverteilungen für verschiedene Sätze der anzupassenden Parameter ζ, μ, ν, δ ergab sich, daß ζ im wesentlichen allein den akustischen und μ, ν, δ im wesentlichen allein den optischen Teil der Frequenzverteilung bestimmen. Dabei legt μ im wesentlichen die Lage, ν die Breite und δ den Verlauf der Flanken der Verteilung fest.

Durch eine Anpassung des mit den optischen Schwingungen korrelierten Bereichs der Flugzeitverteilungen an $CeH_{1.98}$ gestreuter Neutronen wurden zunächst die Parameter μ, ν, δ bestimmt. Da die akustischen Schwingungen in der unelastischen Neutronenstreuung nur zu einer relativ geringen gestreuten Intensität führen, wurde anschließend der Parameter ζ aus einer Anpassung der spezifischen Wärme festgelegt; es zeigte sich, daß für Cerdihydrid der Gitterbeitrag zur spezifischen Wärme für Temperaturen unterhalb von etwa 100 K allein durch die akustischen Frequenzen beeinflußt wird.

Die so erhaltenen Parameter sind

$$\begin{aligned} \zeta &= 16\,000 \quad g\ sec^{-2} \\ \mu &= 22\,500 \quad g\ sec^{-2} \\ \nu &= 4\,000 \quad g\ sec^{-2} \\ \delta &= 2\,000 \quad g\ sec^{-2} \end{aligned} \tag{5.4}$$

Zur Eindeutigkeit des angegebenen Parametersatzes ließ sich aus insgesamt 15 durchgeführten Modellrechnungen abschätzen, daß sich eine vergleichbare Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten für Parametersätze ergibt, die in ζ, μ bis zu 10%, in ν bis zu 20% und in δ bis zu 40% von den angegebenen numerischen Werten abweichen können.

In Fig. 17 sind das mit dem Parametersatz (5.4) für 3412 Wellenvektoren $\vec{q}$ im irreduziblen Element der Brillouin-Zone berechnete Frequenzspektrum $f(\omega)$ der Eigenschwingungen sowie die verallgemeinerten Frequenzverteilungen $g_k(\omega)$ des CeH_2-Gitters (Gitterkonstante a = 5.575 Å) dargestellt. Aus den verallgemeinerten Frequenzverteilungen geht hervor, daß die Ceratome stark an die akustischen und nur schwach an die optischen Schwingungen gekoppelt sind, während für die Wasserstoffatome die umgekehrte Situation vorliegt.

Fig. 18 zeigt die berechnete spezifische Wärme $C_v(T)$ für CeH_2 zusammen mit den einzelnen Beiträgen zu ihrer Berechnung. Weiterhin eingezeichnet sind experimentelle Werte der spezifischen Wärme $C_p(T)$ /StaB 64/. Da für Festkörper die Differenz $C_p - C_v$ vernachlässigt werden kann, sind experimentelles $C_p(T)$ und berechnetes $C_v(T)$ direkt zu vergleichen.

Numerische Werte des Koeffizienten γ_E für den Beitrag der Leitungselektronen (3.26) sind für Cerhydrid nicht bekannt. Für die Rechnung wurde der Wert

$$\gamma_E = 2.0 \cdot 10^{-3}\ cal\ Mol^{-1}\ K^{-2}$$

für Lanthanhydrid $LaH_{2.03}$ /BieG 67/ zugrunde gelegt unter der Annahme, daß dieser Wert auch die Größenordnung von γ_E für die Dihydride der Lanthaniden beschreibt.

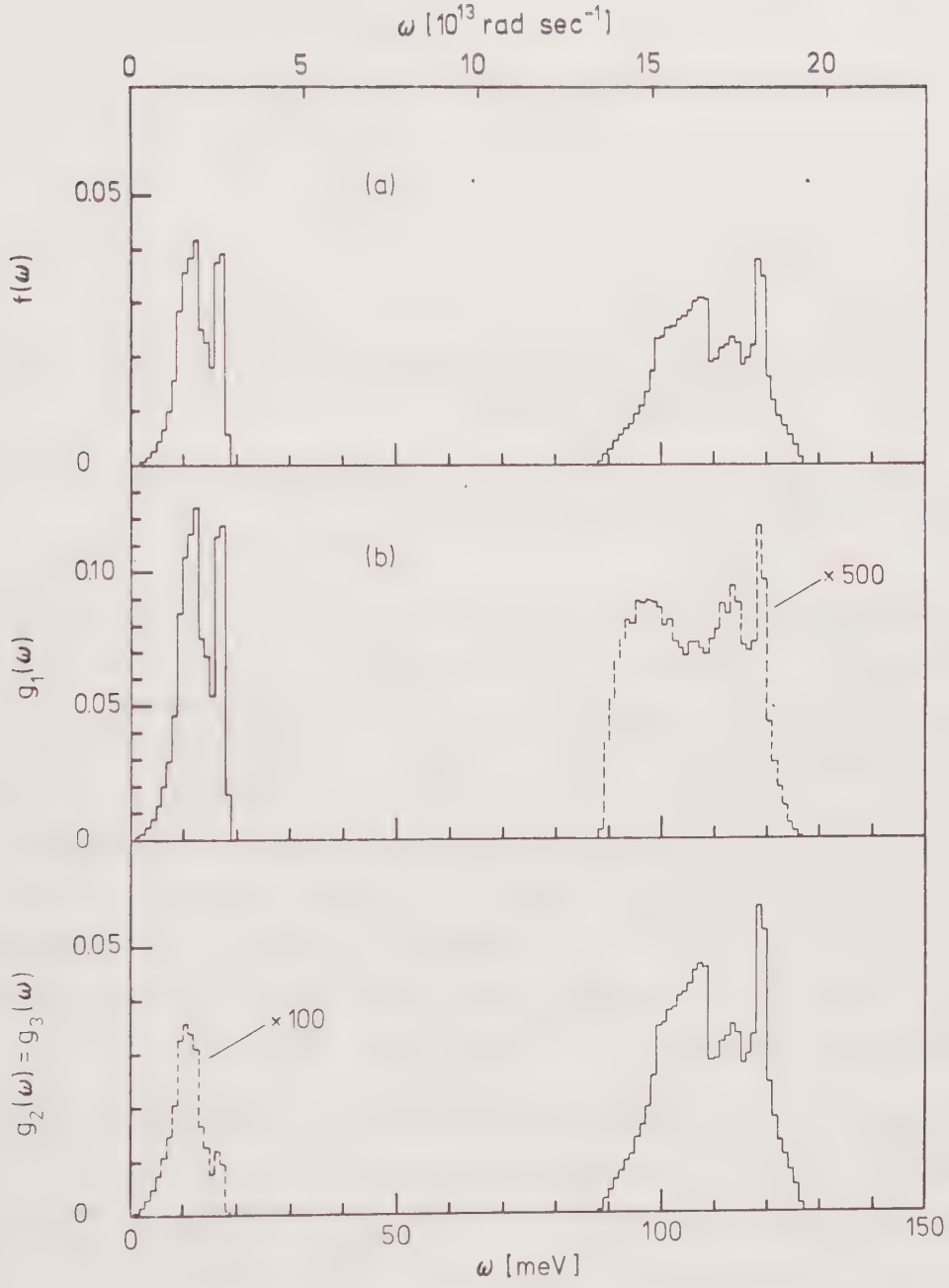


Fig. 17 Frequenzverteilung $f(\omega)$ und verallgemeinerte Frequenzverteilungen $g_k(\omega)$ der Eigenschwingungen des CeH_2-Gitters

(k = 1 : Ceratome; k = 2,3 : Wasserstoffatome, tetraedrisch angeordnet)

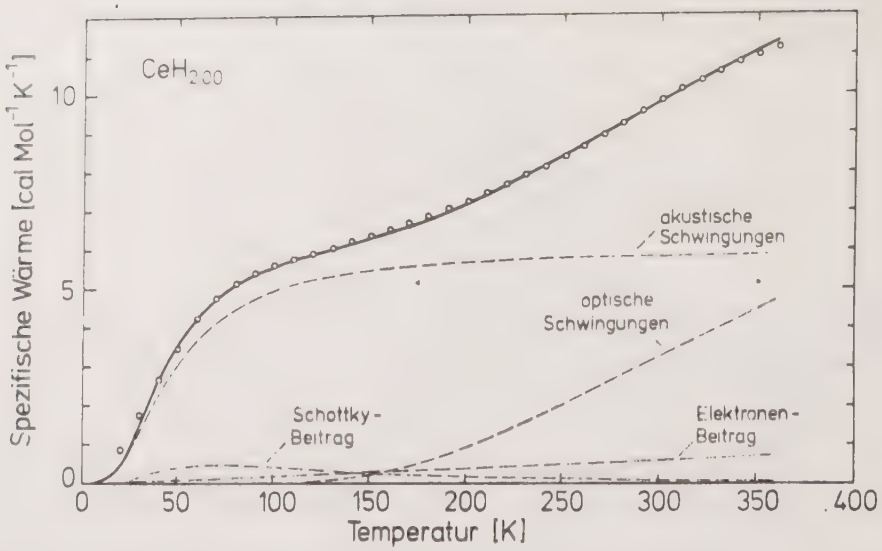


Fig. 18 Experimentelle (ooo) und berechnete (——) spezifische Wärme von $CeH_{2.00}$

Die Abweichungen bei 20 K und 30 K von der im übrigen guten Übereinstimmung berechneter und experimenteller Werte sind von der Größenordnung, die beim Vergleich von berechnetem und "experimentellem" Schottky-Beitrag beobachtet wurden (Fig. 5). Ihre Ursache ist nicht bekannt; während die spezifische Wärme von Cermetall in diesem Temperaturgebiet eine auf einen antiferromagnetischen Übergang zurückzuführende Anomalie aufweist /ParR 57, MurM 57/, wurde für Cerdihydrid $CeH_{2.0}$ in Messungen der magnetischen Kernresonanz kein magnetischer Ordnungsprozeß für Temperaturen oberhalb 4 K beobachtet /KopS 67/.

Fig. 19 zeigt für verschiedene Streuwinkel einen Vergleich der experimentellen und der berechneten (mit der Auflösungsfunktion gefalteten) Flugzeitverteilung an $CeH_{1.98}$ gestreuter Neutronen. Zur Rechnung wurden für die Neutronen-Streulängen a_k folgende numerische Werte zugrunde gelegt /SteG 64/:

$$\begin{aligned} &\text{Cer } (k=1) && : a_k^{koh} = 4.84 \text{ f}; \quad a_k^{ink} = 0 \\ &\text{Wasserstoff } (k=2,3) && : a_k^{koh} = -3.67 \text{ f}; \quad a_k^{ink} = 25.16 \text{ f} \end{aligned} \qquad (5.5)$$

Bis auf Abweichungen an der Flanke zu höheren Flugzeiten hin (die teilweise lokalisierten Schwingungen zugeschrieben werden, Kap. 5.2.2) wird die gemessene Flugzeitverteilung gut vom Modell wiedergegeben.

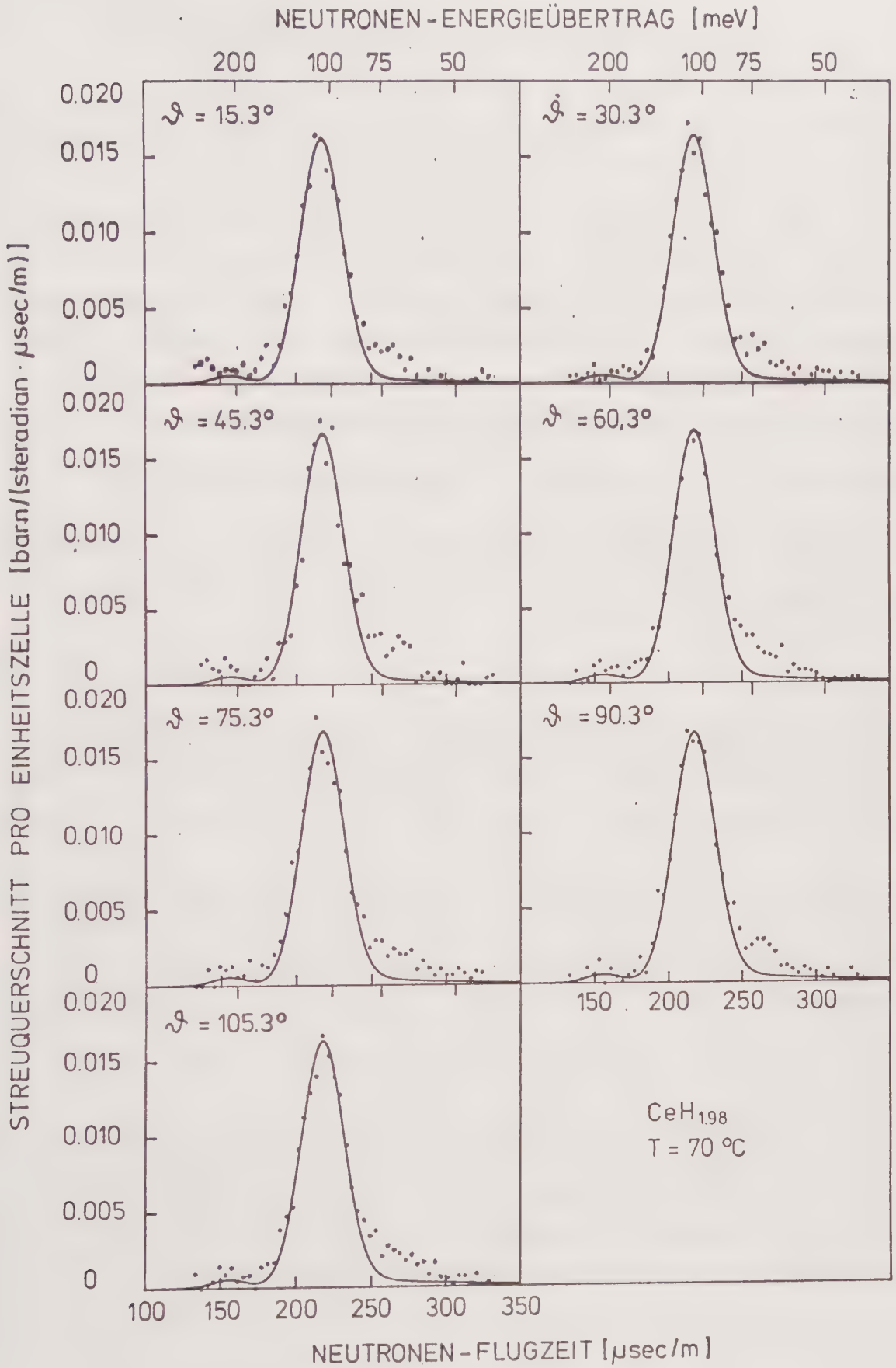


Fig. 19 Experimentelle (●●●) und berechnete (——) Flugzeitverteilung an $CeH_{1.98}$ gestreuter Neutronen.
(Die experimentellen Punkte sind so normiert, daß die Höhe der Maxima übereinstimmt.)

5.2.2 Lokalisierte Schwingungen in Cerdihydrid

Nach der gitterdynamischen Beschreibung der durch interstitielle Wasserstoffatome H_I in Cerdihydrid hervorgerufenen lokalisierten Schwingungen (Kapitel 3.2) sind deren Frequenzen ω entartet. Aus dem im Anhang beschriebenen Neutronen-Streuexperiment an $CeH_{1.98}$ wurde die lokalisierten Schwingungen zugeschriebene Frequenz zu ω = 74 meV bestimmt. Es wurde untersucht, für welche Werte der Parameter χ und ξ (für die Wechselwirkung der interstitiellen Wasserstoffatome mit den Atomen des Wirtsgitters) sich diese Frequenz aus der gitterdynamischen Beschreibung ergibt.

Dazu wurde von der in Kapitel 3.2 angegebenen Beziehung

$$\omega^2 = \omega_\delta^2 + \frac{1}{m} F(\omega) \qquad (3.35)$$

ausgegangen, in der ω_δ mit

$$\omega_\delta^2 = \frac{1}{m} (2\chi + \frac{8}{3}\xi) \qquad (3.31)$$

die Frequenz der Schwingungen der Atome H_I im "eingefrorenen" Gitter bezeichnet; die Funktion $F(\omega)$ läßt sich nach (3.36) als

$$F(\omega) = \xi^2 \cdot P(\omega) \qquad (3.36')$$

schreiben, wobei $P(\omega)$ von den Greenschen Funktionen des perfekten Wirtsgitters abhängt. Mit den für das CeH_2-Gitter gefundenen Werten (5.4) der Parameter μ, ν, δ wurde die Funktion $P(\omega)$ für den experimentellen Wert der Frequenz ω berechnet. Aus der Beziehung

$$m\,\omega^2 = \xi^2 \cdot P(\omega) + \frac{8}{3}\xi + 2\chi \qquad (5.6)$$

ergibt sich dann der Zusammenhang zwischen χ und ξ in Form einer Parabel 2. Grades, die in Fig. 20 für einen Wertebereich dargestellt ist, der im Vergleich zu den für CeH_2 erhaltenen Parameterwerten als vernünftig erscheint. In Fig. 20 ist weiterhin eingezeichnet die zu jedem Parameterpaar gehörende Frequenz ω_δ.

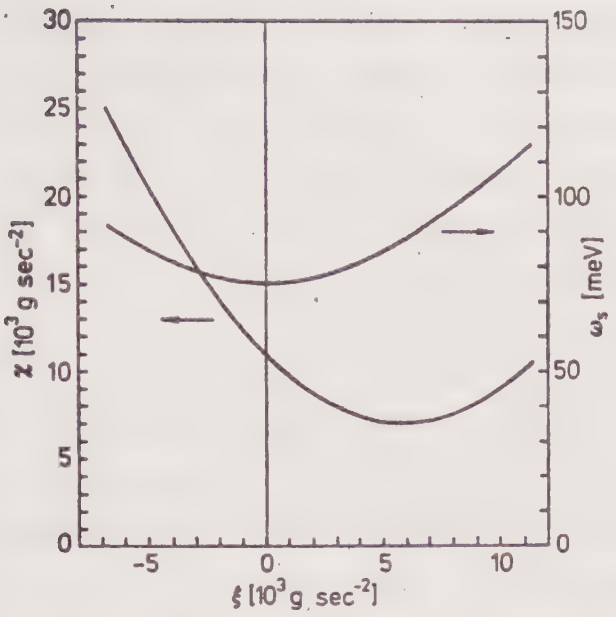


Fig. 20 Wechselwirkungsparameter χ, ξ und zugehörige Frequenz ω_δ für lokalisierte Schwingungen interstitieller Wasserstoffatome in Cerdihydrid mit der Frequenz ω = 74 meV

5.2.3 Certrihydrid

Für das CeH_3-Gitter ergab die Lösung der Säkulargleichung (3.3) mit den Elementen der dynamischen Matrix (3.11) für den Wellenvektor $\vec{q} = \vec{O}$ (und M = ∞) die vier jeweils 3-fach entarteten Eigenwerte

$$\begin{aligned}
\omega_1^2(\vec{O}) &= 0 \\
\omega_2^2(\vec{O}) &= \frac{1}{m}\left(A + \sqrt{A^2 - B}\right) \\
\omega_3^2(\vec{O}) &= \frac{1}{m}\left(\frac{4}{3}\mu + 4\nu + \frac{4}{3}\xi\right) \\
\omega_4^2(\vec{O}) &= \frac{1}{m}\left(A - \sqrt{A^2 - B}\right)
\end{aligned} \qquad (5.7)$$

mit

$$\begin{aligned}
A &= \frac{2}{3}\mu + 2\xi + \chi \\
B &= \frac{8}{3}\left(\frac{4}{3}\mu\xi + \mu\xi + \xi\chi\right) .
\end{aligned}$$

Werden in (5.7) die mit der Wechselwirkung oktaedrisch angeordneter Wasserstoffatome H_o verbundenen Parameter $\chi = \xi = 0$ gesetzt, gehen die optischen Frequenzen $\omega_1(0)$ und $\omega_2(0)$ in die entsprechend indizierten Frequenzen (5.3) des CeH_2-Gitters über. Die Frequenz $\omega_4(0)$ gehört zu optischen Zweigen, die aufgrund des Einbaus eines weiteren Wasserstoffatoms in die primitive Einheitszelle des CeH_2-Gitters beim Übergang zum CeH_3-Gitter in der Dispersionsrelation der Gitter-Eigenfrequenzen auftreten.

Ein Vergleich der aus dem gitterdynamischen Modell für CeH_3 berechneten spezifischen Wärme sowie der berechneten Neutronen-Flugzeitverteilungen mit entsprechenden experimentellen Daten stößt auf die Schwierigkeit, daß diese nur für nicht-stöchiometrische Zusammensetzungen des Certrihydrids vorliegen (spezifische Wärme für $CeH_{2.86}$ /BieF 65/, Neutronen-Flugzeitverteilungen für $CeH_{2.72}$). Die Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung CeH_3 wurden näherungsweise dadurch berücksichtigt, daß zunächst (entsprechend der in Kapitel 2.2 angegebenen Strukturuntersuchung von Cheetham und Fender /CheF 72/) für die Zusammensetzung CeH_x (mit $x > 2$) von einer mittleren Besetzung von 0.97 für jeden der beiden tetraedrisch angeordneten Gitterplätze und von einer mittleren Besetzung von $(x - 1.94)$ für den oktaedrisch angeordneten Gitterplatz einer Einheitszelle ausgegangen wurde. Zur Berechnung des Gitterbeitrags zur spezifischen Wärme nach (3.25) wurden dann in der Frequenzverteilung

$$f(\omega) = \frac{1}{s} \sum_{k=1}^{s} g_k(\omega) \qquad (5.8)$$

der Gittereigenschwingungen die Beiträge $g_k(\omega)$ der einzelnen Wasserstoffatome ($k = 2,3,4$) mit den Besetzungsfaktoren gewichtet; zur Berechnung der Neutronen-Flugzeitverteilungen wurden die Beiträge $S_k(\vec{\kappa},\omega)$ der einzelnen Wasserstoffatome zum Streuquerschnitt (3.18) gewichtet.

Es wurden zunächst Frequenzverteilungen der Eigenschwingungen des CeH_3-Gitters für Parametersätze berechnet, in denen die aus der gitterdynamischen Beschreibung des (perfekten) CeH_2-Gitters erhaltenen numerischen Werte (5.4) für die Modell-

parameter ζ, μ, ν, δ beibehalten wurden. (Die Gitterkonstante des Cerhydrids ändert sich beim Übergang von CeH_2 zu CeH_3 nur um 0.8%.) Von den drei noch anzupassenden Modellparametern χ, ξ, η wurden für η nur negative Werte betrachtet, da die in Kapitel 5.2.1 zitierten Interpretationen thermodynamischer Messungen auf eine abstoßende H_o-H_o-Wechselwirkung hinwiesen. Diese Frequenzverteilungen führten jedoch sowohl für die spezifische Wärme als auch für die Neutronen-Flugzeitverteilungen zu keiner befriedigenden Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten. Beschrieben werden konnte allein die Lage, nicht jedoch die Breite der zwei in den experimentellen Neutronen-Flugzeitverteilungen für $CeH_{2.72}$ auftretenden Maxima.

Es stellte sich weiterhin heraus, daß (für $\eta < 0$) die Lage des mit den niedrigeren Neutronen-Energieüberträgen verbundenen Maximums in den experimentellen Flugzeitverteilungen für $CeH_{2.72}$ durch solche Werte der Parameter χ, ξ wiedergegeben wird, die (für ξ im Bereich von -5 000 bis +3 000 g sec^{-2}) der aus der Beschreibung lokalisierter Schwingungen in Cerdihydrid gewonnenen Relation (Fig. 20) entsprechen. Die Lage des mit höheren Neutronen-Energieüberträgen verbundenen Maximums beschrieb gleichzeitig der Parametersatz

$$\begin{aligned} \chi &= 8\,000 \text{ g sec}^{-2} \\ \xi &= 3\,000 \text{ g sec}^{-2} \\ \eta &= -1500 \text{ g sec}^{-2} \end{aligned} \qquad (5.9)$$

Die für diesen Parametersatz (zusammen mit (5.4)) berechnete Frequenzverteilung $f(\omega)$ der Eigenschwingungen des CeH_3-Gitters ist mit den zugehörigen verallgemeinerten Frequenzverteilungen $g_k(\omega)$ in Fig. 21 dargestellt. Sie wurde ebenso wie die des CeH_2-Gitters für 3412 Wellenvektoren $\vec{q}$ des irreduziblen Elements der Brillouin-Zone berechnet; als Gitterkonstante wurde der Wert $a = 5.539$ Å benutzt. (Im übrigen ergab eine Testrechnung, daß sich bei dem gewählten Frequenzintervall von 1 meV die mit der Gitterkonstante $a = 5.575$ Å des CeH_2-Gitters berechneten Histogramme von den mit der Gitterkonstante des CeH_3-Gitters berechneten nicht unterscheiden.)

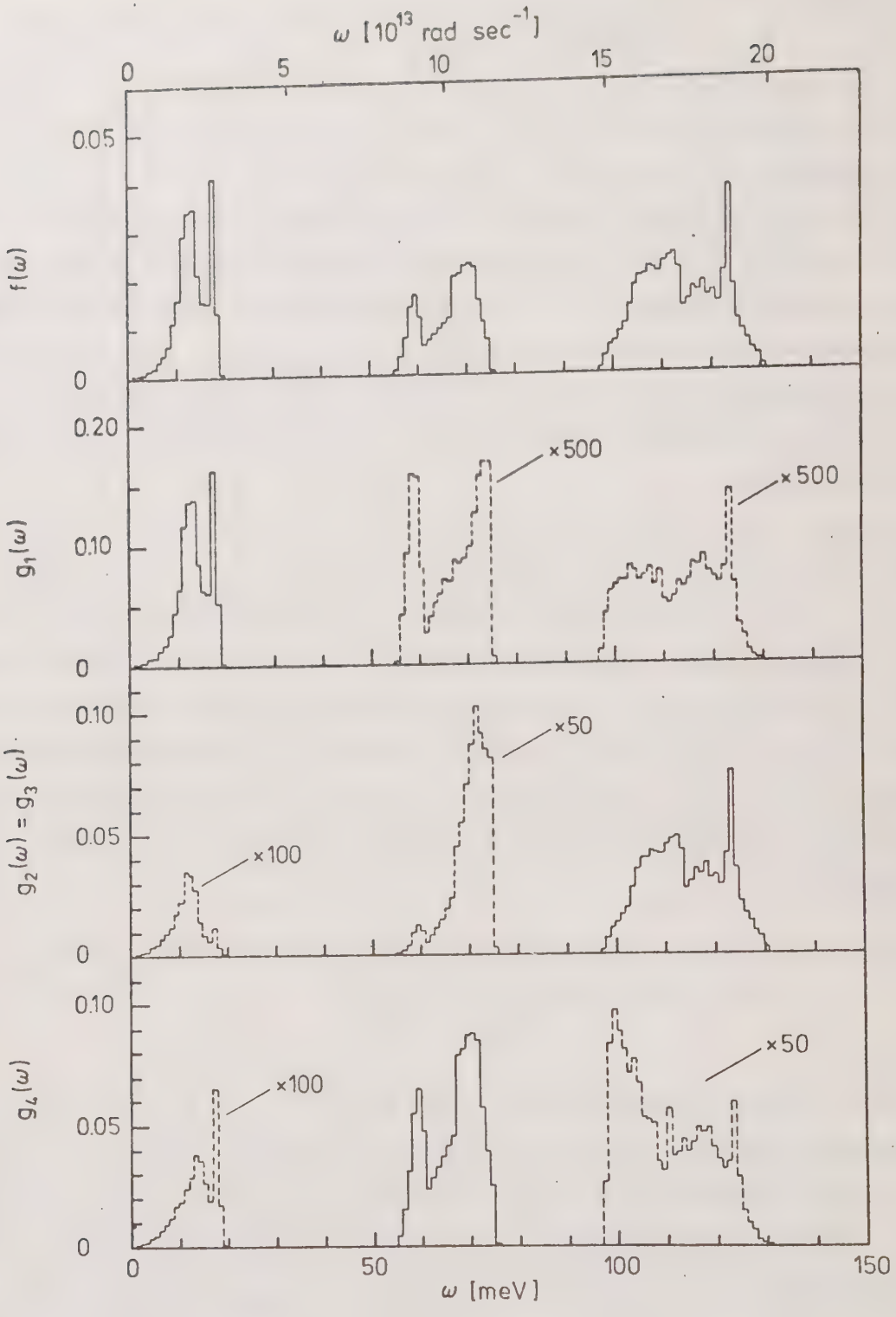


Fig. 21 Frequenzverteilung $f(\omega)$ und verallgemeinerte Frequenzverteilungen $g_k(\omega)$ der Eigenschwingungen des CeH_3-Gitters, berechnet für Parametersatz (5.9)

(k = 1 : Ceratome; k = 2,3 : Wasserstoffatome, tetraedrisch angeordnet; k = 4 : Wasserstoffatome, oktaedrisch angeordnet)

Aus den verallgemeinerten Frequenzverteilungen des CeH_3-Gitters läßt sich schließen, daß ebenso wie im Falle des CeH_2-Gitters die Ceratome vorwiegend an die akustischen und die Wasserstoffatome vorwiegend an die optischen Gittereigenschwingungen gekoppelt sind. Von den beiden Bereichen, aus denen der optische Teil der Frequenzverteilung besteht, entspricht der mit niedrigeren Frequenzen solchen Eigenschwingungen, an denen die oktaedrisch angeordneten Wasserstoffatome (k = 4) mit wesentlicher Amplitude teilnehmen; der Bereich mit höheren Frequenzen gehört zu Eigenschwingungen, an denen die tetraedrisch angeordneten Wasserstoffatome (k = 2,3) mit wesentlicher Amplitude beteiligt sind.

Fig. 22 zeigt die für $CeH_{2.86}$ berechnete spezifische Wärme $C_v(T)$ zusammen mit den experimentellen Werten $C_p(T)$ /BieF 65/. Zur Berechnung wurde der Elektronenbeitrag (3.26) vernachlässigt, da $CeH_{2.86}$ halbleitend ist /LibP 69/. Der Schottky-Beitrag (3.27) wurde wie für das Dihydrid angesetzt: Der Niveau-Abstand a zwischen Γ_7 und Γ_8 bestimmt nur die Lage, nicht jedoch die Höhe des Maximums der Funktion $C_{Sch}(T)$. Dieses Maximum tritt in den spezifischen Wärmen von Cerdihydrid und Certrihydrid bei der gleichen Temperatur auf (vgl. Kapitel 3.1.5).

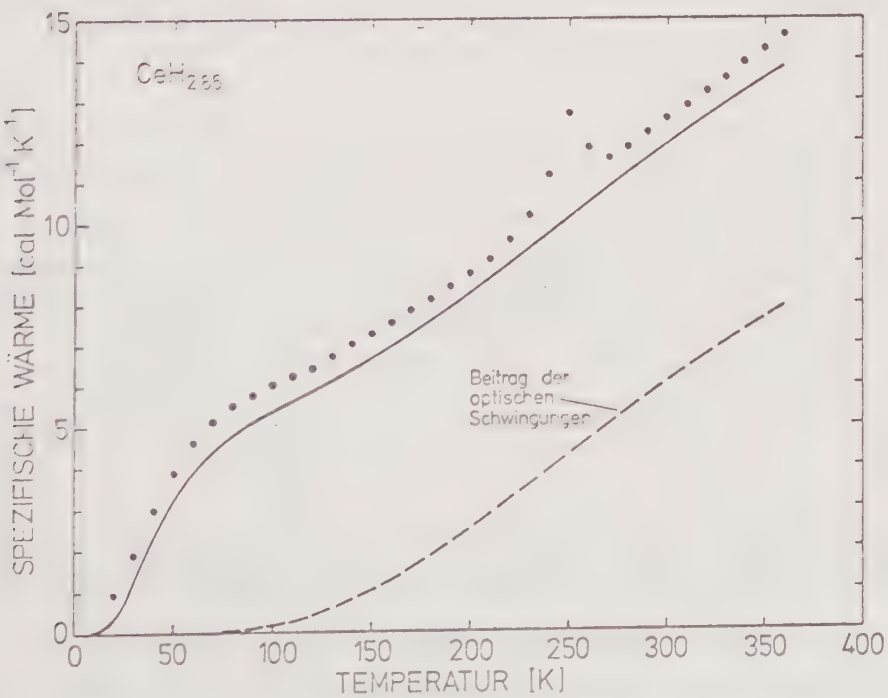


Fig. 22 Experimentelle (●●●) und berechnete (——) spezifische Wärme von $CeH_{2.86}$

Die berechnete spezifische Wärme stimmt nur ungenügend mit den experimentellen Werten überein. Dieses gilt insbesondere auch für den Temperaturbereich unterhalb etwa 80 K, in dem der optische Teil der Frequenzverteilung der Gittereigenschwingungen nicht zur spezifischen Wärme beiträgt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß der experimentelle Verlauf bei 250 K eine Anomalie aufweist, deren Natur und somit auch deren Einfluß auf die spezifische Wärme im übrigen Temperaturbereich unbekannt ist. Libowitz /Lib 72/ vermutet, daß die zur Messung der spezifischen Wärme benutzte Probe eine geringere als die angegebene Wasserstoffkonzentration aufwies; die beobachtete Anomalie könnte dann mit einem für Zusammensetzungen $CeH_{2.7}$ - $CeH_{2.8}$ auftretenden Metall-Halbleiter-Übergang /LibP 70, LibP 72/ verbunden sein. In diesem Fall dürfte der Elektronenbeitrag (3.26) für Temperaturen unterhalb 250 K nicht vernachlässigt werden; jedoch wäre die genaue für die Rechnung anzusetzende Wasserstoffkonzentration unbekannt. Da weiterhin für $CeD_{2.75}$ bei der Temperatur 250 K auch eine Strukturänderung festgestellt wurde (Übergang zur tetragonalen Struktur für Temperaturen unterhalb 250 K /Lib 72/), träfe im niedrigen Temperaturbereich auch die dem gitterdynamischen Modell zugrunde gelegte kubische Struktur nicht zu. Der Vergleich der berechneten und der experimentellen spezifischen Wärme läßt somit keine eindeutige Aussage über die Güte (insbesondere des akustischen Teils) der berechneten Frequenzverteilungen zu.

Der für den Parametersatz (5.9) (zusammen mit den übrigen Parametern (5.4) des CeH_2-Gitters) berechnete, mit dem optischen Teil der Frequenzverteilung korrelierte Bereich der Flugzeitverteilung an $CeH_{2.72}$ gestreuter Neutronen ist in Fig. 23 dargestellt. Der Vergleich mit den eingezeichneten experimentellen Daten zeigt, daß allein die Lage, nicht jedoch die Breite der beiden in der experimentellen Flugzeitverteilung auftretenden Maxima wiedergegeben wird.

Aus weiteren Modellrechnungen ließ sich schließen, daß zu einer besseren Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Neutronen-Flugzeitverteilungen für $CeH_{2.72}$ im Rahmen des benutzten gitterdynamischen Modells insbesondere diejenigen Parameterwerte des Satzes (5.4),(5.9) geändert werden müssen, die H-H-

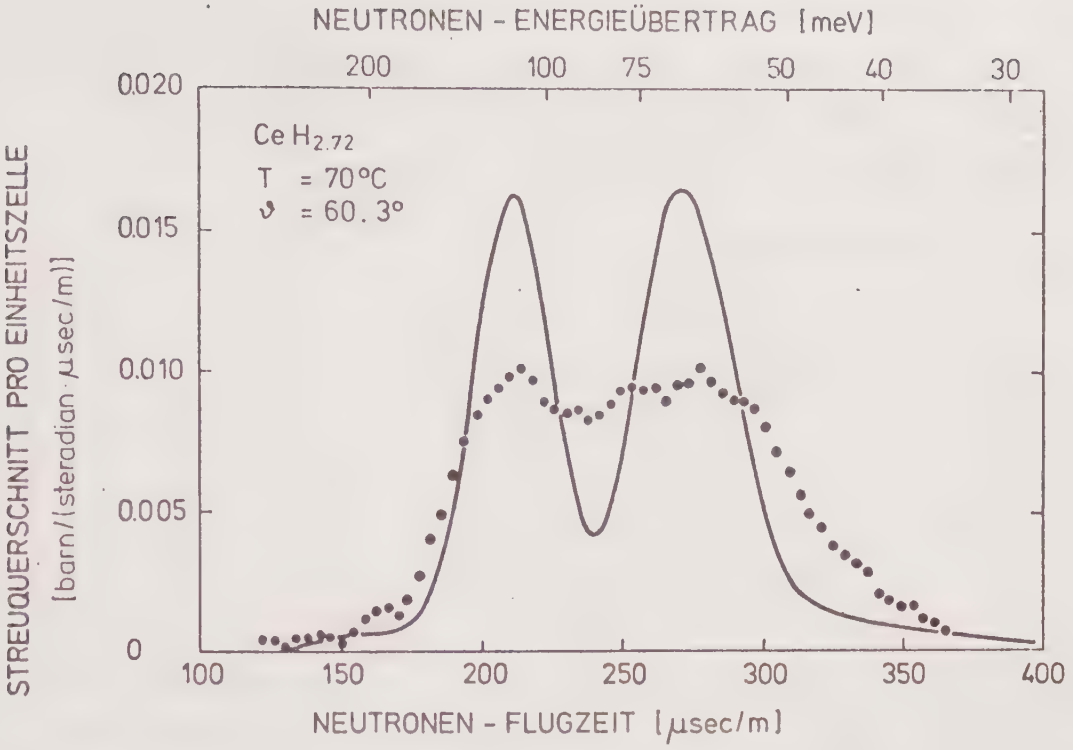


Fig. 23 Experimentelle (●●●) und für den Parametersatz (5.9) berechnete (——) Flugzeitverteilung an $CeH_{2.72}$ gestreuter Neutronen

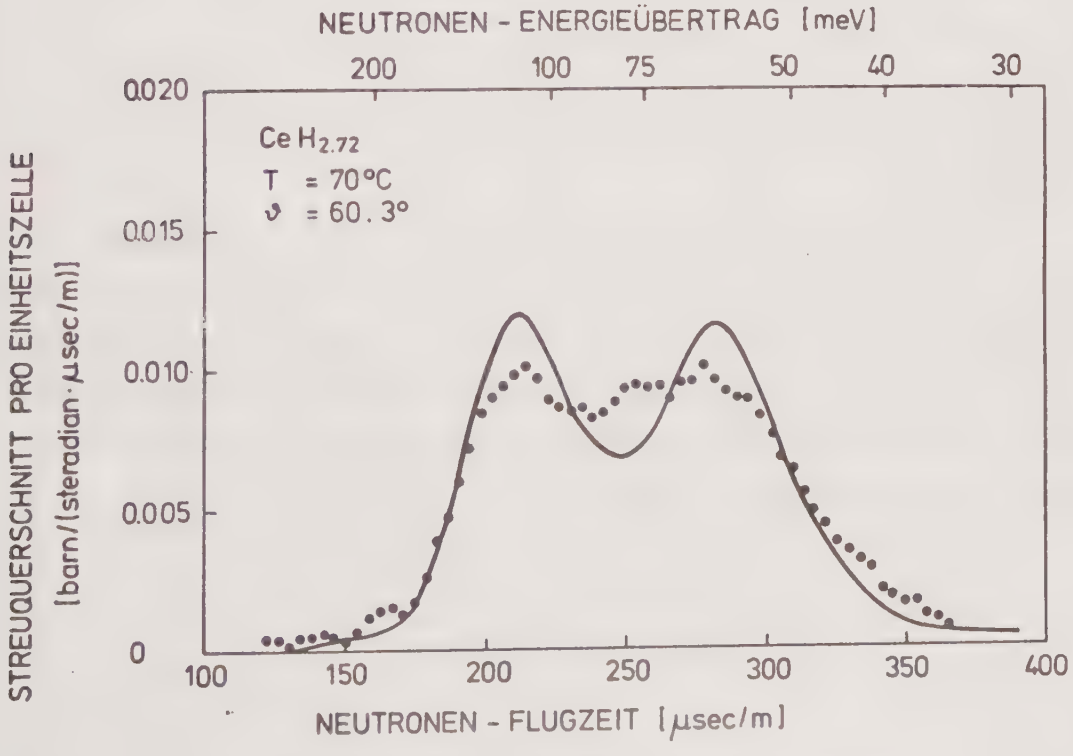


Fig. 24 Experimentelle (●●●) und für den Parametersatz (5.10) berechnete (——) Flugzeitverteilung an $CeH_{2.72}$ gestreuter Neutronen

Der experimentelle ist jeweils zum berechneten Verlauf auf gleiche Fläche normiert.

Wechselwirkungen beschreiben (ν,δ,ξ,η). Darüber hinaus zeigte sich, daß für den Parameter η positive Werte angesetzt werden müssen; daraus ergab sich auch ein Vorzeichenwechsel für die anzusetzenden Werte des Parameters ξ.

Die mit dem Parametersatz

$$\begin{aligned}
\zeta &= 8\,000 \ \text{g sec}^{-2} \\
\mu &= 19\,500 \ \text{g sec}^{-2} \\
\nu &= 8\,500 \ \text{g sec}^{-2} \\
\delta &= 4\,000 \ \text{g sec}^{-2} \\
\chi &= 4\,700 \ \text{g sec}^{-2} \\
\xi &= -\,1000 \ \text{g sec}^{-2} \\
\eta &= 3\,000 \ \text{g sec}^{-2}
\end{aligned} \qquad (5.10)$$

berechnete Neutronen-Flugzeitverteilung ist zusammen mit den experimentellen Werten in Fig. 24 dargestellt. (Der Wert des Parameters ζ wurde gegenüber dem des Satzes (5.4) geändert, um eine bessere Beschreibung der spezifischen Wärme im niedrigen Temperaturbereich zu erhalten.) Gegenüber der in Fig. 23 dargestellten Flugzeitverteilung ergibt sich eine qualitativ bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten. Diese Übereinstimmung weiter zu verbessern wurde nicht versucht; aufgrund der Anzahl der anzupassenden Parameter ist mit den vorliegenden experimentellen Daten kein eindeutiger numerischer Satz abzuleiten.

In Fig. 25 sind die für den Parametersatz (5.9) und (5.10) jeweils berechneten Frequenzverteilungen der Eigenschwingungen des CeH_3-Gitters dargestellt; zum Vergleich ist auch das für den Parametersatz (5.4) berechnete Frequenzspektrum des CeH_2-Gitters gezeichnet. Ebenfalls angegeben sind die dem Parametersatz entsprechenden optischen Grenzfrequenzen $\omega_i(\vec{0})$.

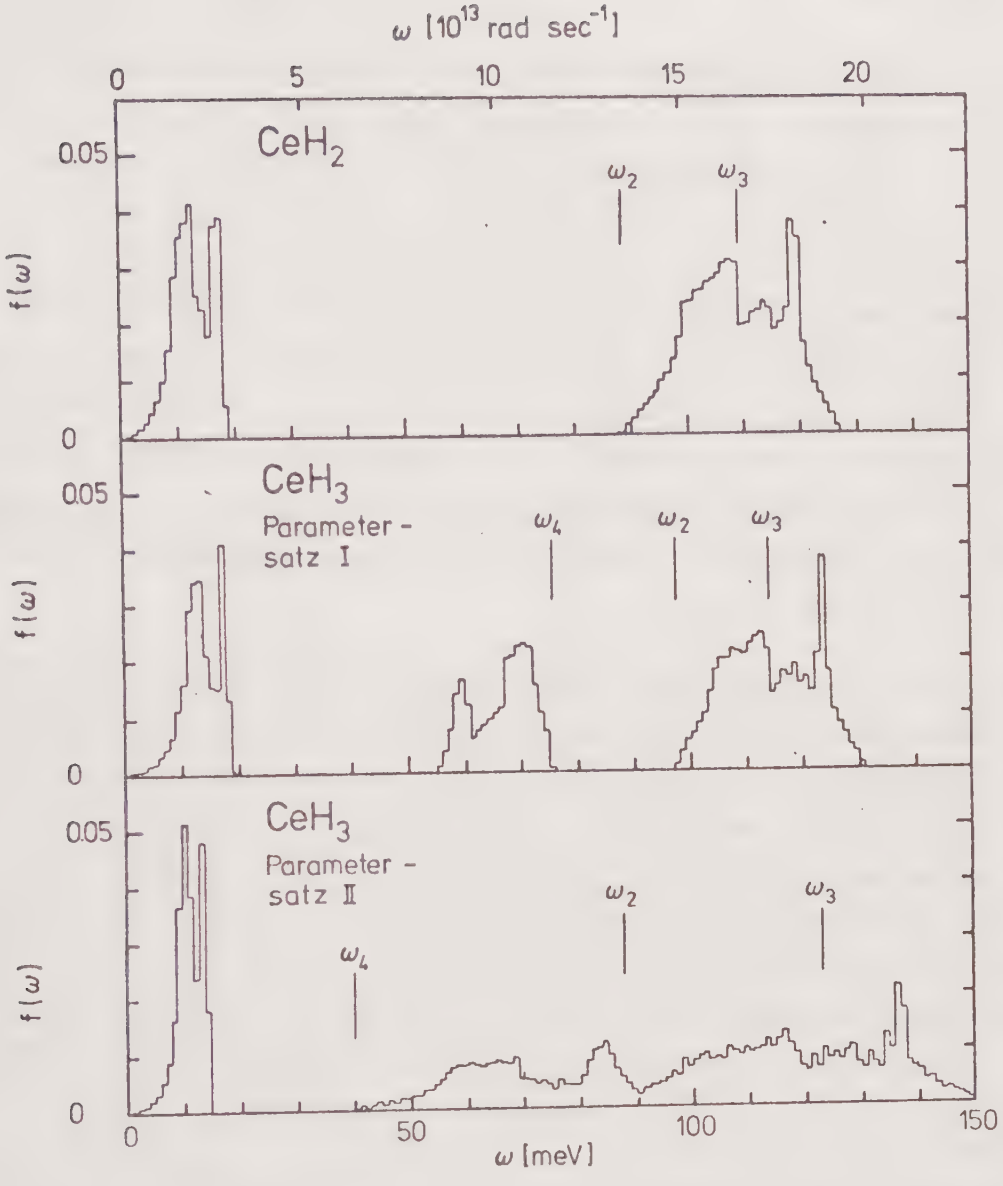


Fig. 25 Frequenzverteilung f(ω) der Eigenschwingungen des CeH_2- und CeH_3-Gitters

CeH_2 : Parametersatz (5.4)

CeH_3 : Parametersatz I (5.9)
Parametersatz II (5.1o)

5.3 Diskussion

Zur Beschreibung der Gitterdynamik von Cerdi- und Certrihydrid wurde ein einfaches Born-von Kármán-Modell benutzt. Die berücksichtigten Wechselwirkungen wurden auf Zentralkräfte kurzer Reichweite beschränkt und für CeH_2 durch 4, für CeH_3 durch 7 Parameter beschrieben. Diese Beschränkung war notwendig, da zur Parameteranpassung allein experimentelle Daten vorlagen, die mit der Frequenzverteilung der Gitter-Eigenschwingungen zusammenhängen; darüber hinausgehende Informationen aus Untersuchungen an Einkristallen, insbesondere die Dispersionsrelation, sind nicht zu erhalten. Von dem zugrunde gelegten Modell kann deshalb auch nur eine qualitative Beschreibung der Gitterdynamik des Cerhydrids erwartet werden.

Für das CeH_2-Gitter ist das benutzte Modell identisch mit dem von Slaggie /Sla 68/ zur Untersuchung der Dynamik des ZrH_2-Gitters angewandten. In Tab. 3 sind die für beide Gitter bestimmten numerischen Werte der Modellparameter zusammengestellt. (Die angegebenen Fehler der Parameterwerte für das CeH_2-Gitter wurden aus Parametersätzen abgeschätzt, die zu einer vergleichbar guten Beschreibung der experimentellen Daten führten.) Ein Vergleich der Parametersätze ergibt, wie es im Hinblick auf die Gitterkonstanten zu erwarten ist, für ZrH_2 größere Werte als für CeH_2 (innerhalb der Fehlergrenzen um den Faktor 1.6).

Von Karimov et al. /KarB 68/ wurden aus einem Neutronen-Streuexperiment an CeH_2 /KarZ 67/ die Werte $\mu \sim 2 \cdot 10^4$ g sec^{-2} und $\nu \sim 1 \cdot 10^4$ g sec^{-2} abgeschätzt. Während der Wert für μ mit dem in dieser Arbeit bestimmten übereinstimmt, ist für ν allein die Größenordnung in Übereinstimmung.

Parameter-Symbol	Wechselwirkung zwischen	Abstand R_o	Parameterwerte $[g\ sec^{-2}]$ CeH_2	ZrH_2 (†)
ζ	M - M	$a/\sqrt{2}$	16 000 (10%)	28 000
μ	M - H_t	$\sqrt{3}a/4$	22 500 (10%)	37 000
ν	H_t - H_t	$a/2$	4 000 (20%)	6 000
δ	H_t - H_t	$a/\sqrt{2}$	2 000 (40%)	3 000
Gitterkonstante [Å]			a=5.575	a=4.981 c=4.451

Tab. 3 Numerische Werte der Modellparameter für CeH_2 und ZrH_2 (M = Ce bzw. Zr)

Zur gitterdynamischen Analyse von lokalisierten, durch interstitielle Wasserstoffatome hervorgerufenen Schwingungen in Cerdihydrid wurden die Greenschen Funktionen des perfekten Wirtsgitters mit den numerischen Werten der Modellparameter des CeH_2-Gitters berechnet. Es ließ sich eine Relation zwischen den beiden Parametern ableiten, die die Wechselwirkungen des Gastatoms mit den Atomen des Wirtsgitters beschreiben. Die numerischen Werte der beiden Parameter waren (aus mathematischen Gründen) nicht zu bestimmen, da aufgrund der Gittersymmetrie die Frequenzen der lokalisierten Schwingungen entartet sind.

Für das CeH_3-Gitter wurde - ohne Kenntnis des vorliegenden Bindungscharakters - angenommen, daß sich aufgrund der nur sehr geringen Gitteraufweitung gegenüber dem CeH_2-Gitter die analogen Wechselwirkungsparameter in ihren numerischen Werten nicht wesentlich für

---

(†) Werte nach Slaggie /Sla 68/.
In der von Slaggie benutzten Formulierung wird das Zentralpotential zwischen den Atomen k,k' als Funktion des Quadrats ihres Abstands R angesetzt: Die von Slaggie angegebenen Parameterwerte

$$a^2 \left.\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}(R^2)}{(\partial R^2)^2}\right|_{R = R_o}$$

wurden in die in Kapitel 3.1.2 dieser Arbeit eingeführten Parameter

$$\left.\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}(R)}{\partial R^2}\right|_{R = R_o}$$

umgerechnet.

beide Gitter unterscheiden. Unter dieser Annahme ließ sich für die noch anzupassenden Parameter ein Satz (I) finden, mit dem das gitterdynamische Modell die Lage der beiden Maxima wiedergibt, die in den experimentellen Neutronen-Flugzeitverteilungen für $CeH_{2.72}$ auftreten.

Nicht beschrieben wurde vom gitterdynamischen Modell mit dem Parametersatz I die Breite der beiden Maxima in den experimentellen Flugzeitverteilungen. Um auch die Breite der Maxima wiederzugeben, müssen alle Parameterwerte des Satzes I, sowohl die vom CeH_2-Gitter übernommenen als auch die für das CeH_3-Gitter noch angepaßten, geändert werden. Der zu einer qualitativen Beschreibung der beiden Maxima führende Parametersatz II ist in Tab. 4 zusammen mit dem Parametersatz I angegeben.

Parameter-Symbol	Wechselwirkung zwischen	Abstand R_o	Parameterwerte [g sec^{-2}] Satz I	Satz II
ζ	Ce - Ce	$a/\sqrt{2}$	16 000	8 000
μ	Ce - H_t	$\sqrt{3}a/4$	22 500	19 500
ν	H_t - H_t	$a/2$	4 000	8 500
δ	H_t - H_t	$a/\sqrt{2}$	2 000	4 000
χ	Ce - H_o	$a/2$	8 000	4 700
ξ	H_t - H_o	$\sqrt{3}a/4$	3 000	- 1 000
η	H_o - H_o	$a/\sqrt{2}$	- 1 500	3 000

Tab. 4 Numerische Werte der Modellparameter für CeH_3

Eine Fehlerabschätzung, wie sie für die Parameterwerte des CeH_2-Gitters durchgeführt wurde, konnte aufgrund der nur qualitativen Beschreibung der experimentellen Daten durch die Parametersätze I und II aus den vorgenommenen Modellrechnungen nicht gewonnen werden. Eine äquivalente Beschreibung der experimentellen Daten wie durch den Parametersatz II konnte jedenfalls nur für positive Werte des Parameters η erreicht werden.

Der Parametersatz I ist dadurch ausgezeichnet, daß ein negativer Wert für den Parameter η der Interpretation thermodynamischer Messungen an CeH_x für Wasserstoffkonzentrationen zwischen $x \sim 1.8$ und $x \sim 2.4$ entspricht. Weiterhin genügen die numerischen Werte der Parameter χ, ξ der Relation, die aus der Analyse lokalisierter Schwingungen in Cerdihydrid erhalten wurde.

Diese beiden Eigenschaften werden durch den Parametersatz II nicht erfüllt. Hier wird, anders als im Parametersatz I, ein negativer Wert für den Parameter ξ beobachtet. Dieser Parameter beschreibt die Wechselwirkung zwischen denjenigen Wasserstoffatomen, die im Gitter den kürzesten Abstand voneinander haben (H_t-H_o). Eine abstoßende H_t-H_o-Wechselwirkung wurde postuliert, um die Abnahme der Aktivierungsenergie für die Wasserstoff-Selbstdiffusion im zum Cerhydrid isostrukturellen Lanthanhydrid LaH_x für Wasserstoffkonzentrationen $x > 1.95$ zu erklären /SchrC 63/. Dieser Effekt sollte auch durch $\xi > 0$ mit $\eta < 0$ erklärbar sein: Die Autoren beschreiben die Wasserstoffdiffusion in Lanthanhydrid durch einen Mechanismus, nach dem die tetraedrisch angeordneten Wasserstoffatome H_t über die oktaedrischen Zwischengitterplätze diffundieren. Nach ihren Messungen fällt die Aktivierungsenergie beim Erreichen der Zusammensetzung $LaH_{1.95}$ stark ab, bleibt bis zur Zusammensetzung von etwa $LaH_{2.5}$ konstant, und nimmt mit zunehmender Wasserstoffkonzentration dann weiter ab. Wird dagegen ein Mechanismus angenommen, nach dem die oktaedrisch angeordneten Wasserstoffatome H_o aufgrund ihrer geringeren Bindung wesentlich zur Diffusion oberhalb der Zusammensetzung $LaH_{1.95}$ beitragen, ließe sich auch der Abfall der Aktivierungsenergie bei $LaH_{2.5}$ deuten: die H_o-Konzentration wird so groß, daß ihre gegenseitige Abstoßung eine Rolle spielt.

Die chemische Bindung in den Hydriden der Übergangsmetalle wird im wesentlichen anhand von zwei Modellen beschrieben /Lib 65/. Sie basieren darauf, daß die vom Wasserstoffatom im Hydridgitter beitragenden elektronischen Zustände entweder obernalb ("Protonen-Modell") oder unterhalb ("Anionen-Modell") der Fermi-Energie angenommen werden. Dem entspricht ein "metallischer" oder "ionischer" Bindungstyp. Für die Hydride der Seltenen Erden

werden beide Modelle durch verschiedene experimentelle Ergebnisse unterstützt /BosG 66/. Für Cerhydrid wurden insbesondere Experimente zur magnetischen Kernresonanz zugunsten des "Protonen-Modells" interpretiert /KopS 67/. Dagegen schließt Libowitz /Lib 72/ aus neueren Experimenten an Cerhydrid auf das "Anionen-Modell". Rechnungen von Switendick /Swi 70, Swi 71/ zur elektronischen Bandstruktur der Hydride der Seltenen Erden bestätigten im wesentlichen das "Anionen-Modell"; die Zuordnung einer Ladung im Sinne eines Wasserstoff-"Anions" erwies sich jedoch als eine zu grobe Vereinfachung.

Zur Beschreibung der Gitterdynamik von Kristallen mit einem ionischen Bindungscharakter muß (im Rahmen eines Modells starrer Ionen /Kel 40/) das Zentralpotential $\varphi_{kk'}(R)$ um einen Term erweitert werden, der die elektrostatische Wechselwirkung beschreibt: $\frac{Z_k \, Z_{k'}}{R}$ mit Z_k, $Z_{k'}$ als effektiven Ladungen der Ionen k, k'.

Die elektrostatische Wechselwirkung führt dazu, daß für CaF_2 (also einen Ionenkristall der für CeH_2 zugrunde gelegten Struktur) die Entartung der optischen Grenzfrequenzen $\omega_2(\vec{O})$ der Beziehung (5.3) hinsichtlich der längs der Symmetrieachsen longitudinal bzw. transversal polarisierten Gitterschwingungen aufgehoben wird /GanS 62/. Die Aufspaltung beschreibt den Grad der Ionizität der Bindung. Eine solche Aufspaltung wird für CeH_2 nicht beobachtet. Es erscheint jedoch möglich, daß durch den Einbau weiterer Wasserstoffatome in das CeH_2-Gitter ein ionischer Bindungscharakter verstärkt wird. Dadurch ließe sich erklären, daß die Parameterwerte des Satzes I mit den Interpretationen thermodynamischer Messungen in Übereinstimmung sind, während die Breite der Maxima in den experimentellen Flugzeitverteilungen für $CeH_{2.72}$ auf eine Aufspaltung der Frequenzen $\omega_2(\vec{O})$ und $\omega_4(\vec{O})$ zurückgeführt werden könnte.

Anhang: Ergänzendes Neutronen-Streuexperiment an Cerhydrid

Außer dem mit einem Linien-Einfallsspektrum ausgeführten Streuexperiment an CeH_x (Kapitel 4) wurde ein analoges Experiment mit dem ganzen Beryllium-gefilterten Reaktor-Neutronenspektrum als Einfallsspektrum durchgeführt. Dieses Experiment ergibt gegenüber dem mit einem Linien-Einfallsspektrum eine höhere Streuintensität; ein Nachteil besteht darin, daß Korrekturen hinsichtlich der Auflösung aufgrund des komplexen Einfallsspektrums schwieriger durchzuführen sind. (Die Ergebnisse dieses Experiments sind zum Teil veröffentlicht /VorH 70/.)

A 1 Experiment

Gegenüber der in Fig. 6 dargestellten Anordnung des Flugzeitspektrometers wurden folgende Änderungen vorgenommen: Der Monochromatorkristall wurde durch die Streuprobe und der Chopper-Rotor mit geraden durch einen mit gekrümmten Schlitzen ersetzt; das System Probe - Kollimator - Chopper wurde mit einer Flugbahn so ausgerichtet, daß sich die in Fig. 26 dargestellte Streugeometrie ergab. Im Gegensatz zu den in Kapitel 4 beschriebenen Messungen ist die Streuprobe in Reflexionsanordnung.

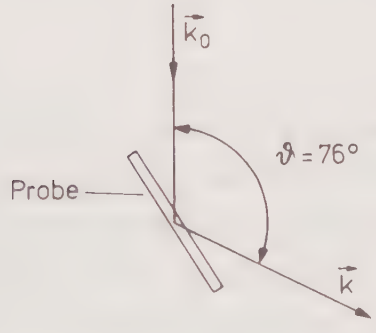


Fig. 26 Streugeometrie

Fig. 27 zeigt ein Flugzeitspektrum an $CeH_{1.98}$ (bei Raumtemperatur) gestreuter Neutronen, das allein hinsichtlich des Untergrundes korrigiert wurde. Der Flugzeitbereich oberhalb Kanal 120 repräsentiert das einfallende Beryllium-gefilterte Neutronenspektrum. Die im Einfallsspektrum auftretenden Bragg-Kanten rühren

her vom Durchgang der Neutronen durch das gekühlte polykristalline Berylliumfilter sowie durch Aluminium-haltige Reaktor- und Spektrometerkomponenten.

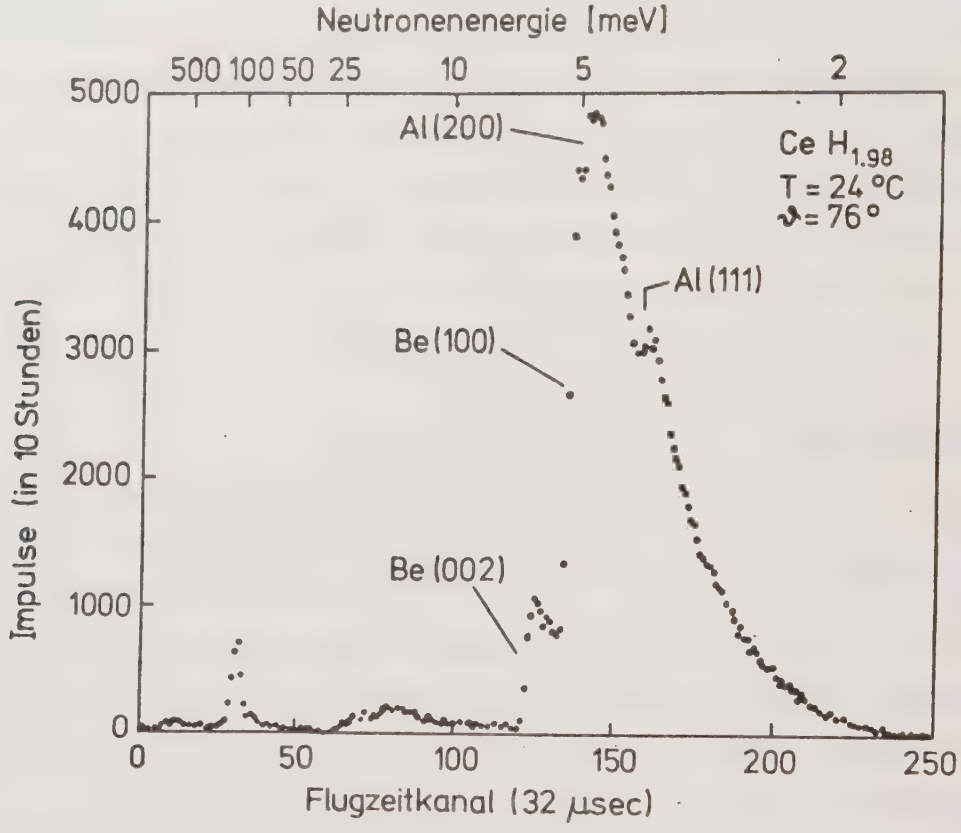


Fig. 27 Flugzeitspektrum an $CeH_{1.98}$ gestreuter Neutronen

In einer Messung zur Eichung der Flugzeitachse (Flugweglänge, Nullpunkt der Flugzeitskala) wurde ein weiteres Filter aus polykristallinem Berylliumoxyd in den einfallenden Neutronenstrahl gesetzt. Neben den (100)- und (002)-Kanten des Berylliums konnte dann auch die (100)-Kante des Berylliumoxyds zur Eichung herangezogen werden. Der aus der Eichung bestimmte Flugweg betrug 4.294 m.

Zu einer vollständigen Korrektur der Flugzeitspektren muß außer dem Untergrund und der Detektorempfindlichkeit (vgl. 4.3) bei der vorliegenden Spektrometeranordnung auch die Transmission des Chopper-Rotors berücksichtigt werden. Für einen Chopper mit

gekrümmten Schlitzen wird die relative Durchlaßwahrscheinlichkeit durch die Funktion

$$F(\beta) = \begin{cases} 1 - \frac{8}{3}\beta^2 & \text{für } 0 \leq \beta \leq \frac{1}{4} \\ \frac{16}{3}\sqrt{\beta} - 8\beta + \frac{8}{3}\beta^2 & \text{für } \frac{1}{4} \leq \beta \leq 1 \\ 0 & \text{für } \beta > 1 \end{cases} \qquad \text{(A 1)}$$

in dem dimensionslosen Parameter

$$\beta = \frac{m_n}{h}\frac{r^2}{d}\omega\,\Delta\lambda \qquad \text{(A 2)}$$

beschrieben /Teu 61/. In diesem Ausdruck bezeichnet r den Radius, d die Schlitzweite und ω die Winkelgeschwindigkeit des Rotors; m_n ist die Neutronenmasse. Die Wellenlängendifferenz

$$\Delta\lambda = |\lambda - \lambda_o| \qquad \text{(A 3)}$$

wird auf die Wellenlänge

$$\lambda_o = \frac{h}{m_n}\frac{1}{2\omega R_o} \qquad \text{(A 4)}$$

bezogen, für die der Rotor mit dem Krümmungsradius R_o die maximale Transmission, $F(o) = 1$, aufweist. Erfüllen die Rotorabmessungen die Bedingung

$$\frac{2 R_o d}{r^2} > 1 \ , \qquad \text{(A 5)}$$

so ergibt der Rotor nach einer Drehung um 180^o einen weiteren Neutronenpuls; in diesem Fall gilt die Beziehung (A 1) für

$$\Delta\lambda = |\lambda + \lambda_o| \qquad \text{(A 6)}$$

In Fig. 28 ist die für die Rotordaten

$r = 4$ cm
$d = 0{,}2$ cm
$R_o = 80$ cm

berechnete relative Transmission dargestellt. Weiterhin einge-

zeichnet sind die Wellenlänge- und Flugzeitachse, die sich mit der bei den Messungen benutzten Rotor-Winkelgeschwindigkeit ω = 754.0 rad sec^{-1} entsprechend 7200 Upm ergeben.

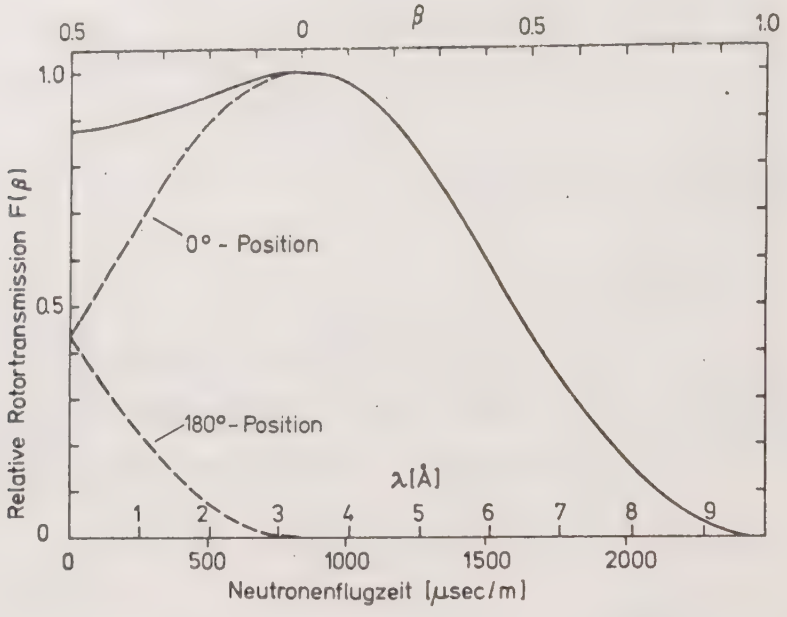


Fig. 28 Relative Transmission des Chopper-Rotors. Neutronen-Wellenlängenachse und -Flugzeitachse gelten für eine Rotor-Winkelgeschwindigkeit von 754 rad sec^{-1}

Auf Untergrund, Detektorempfindlichkeit und Chopper-Transmission korrigierte Flugzeitspektren an $CeH_{1.98}$ und $CeH_{2.72}$ (bei Raumtemperatur) gestreuter Neutronen sind in Fig. 29 und Fig. 30 dargestellt; zur Berechnung der eingezeichneten Achse des Neutronen-Energieübertrags wurde für das einfallende Neutronenspektrum eine mittlere Energie von 3.5 meV angesetzt.

A 2 Ergebnisse

Zu den mit einem Linien-Einfallsspektrum erhaltenen Flugzeitspektren (Fig. 16) weisen die in diesem Experiment erhaltenen folgende Unterschiede auf: Für $CeH_{1.98}$ tritt außer dem mit den optischen Gitterschwingungen korrelierten Maximum ein deutliches Nebenmaximum auf, das sich im Linienexperiment aufgrund der schlechteren Statistik nicht hervorhebt. Für $CeH_{2.72}$ unterscheiden sich die beiden mit den optischen Gitterschwingungen korrelierten Maxima in ihrer relativen Intensität; dieses ist

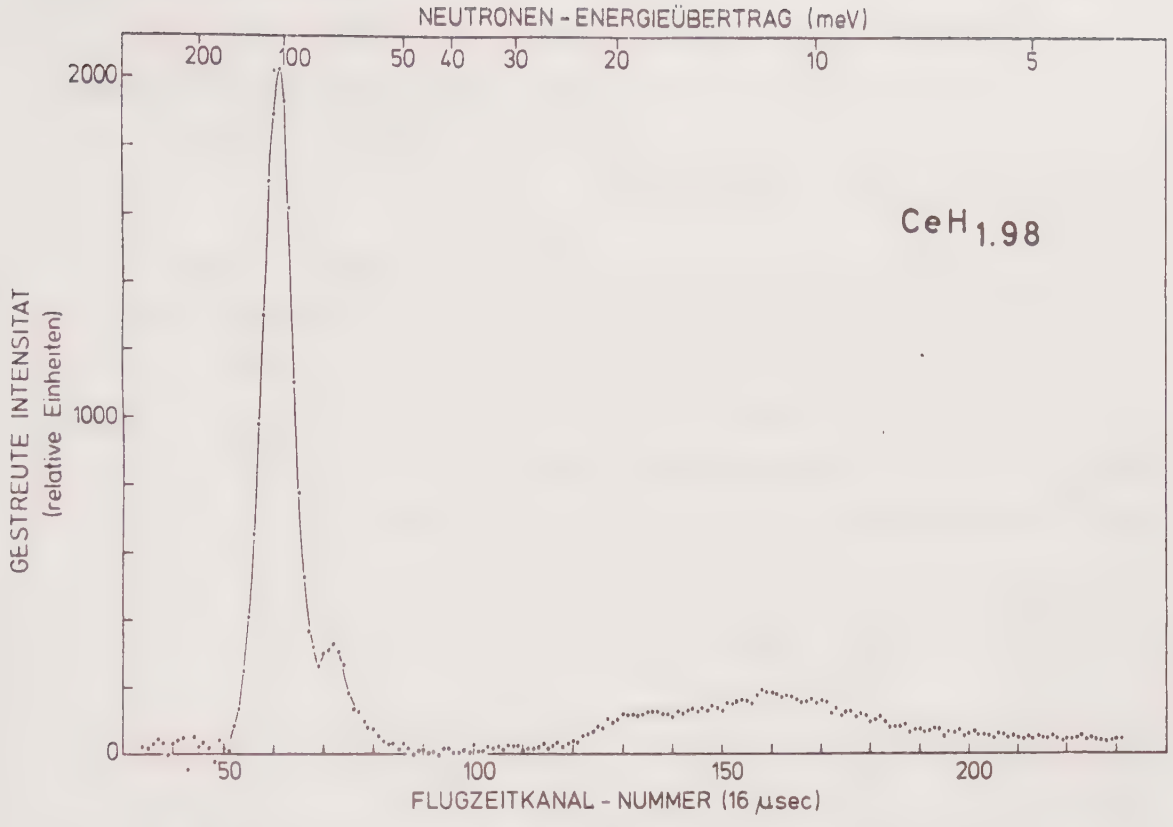


Fig. 29 Flugzeitspektrum an $CeH_{1.98}$ gestreuter Neutronen

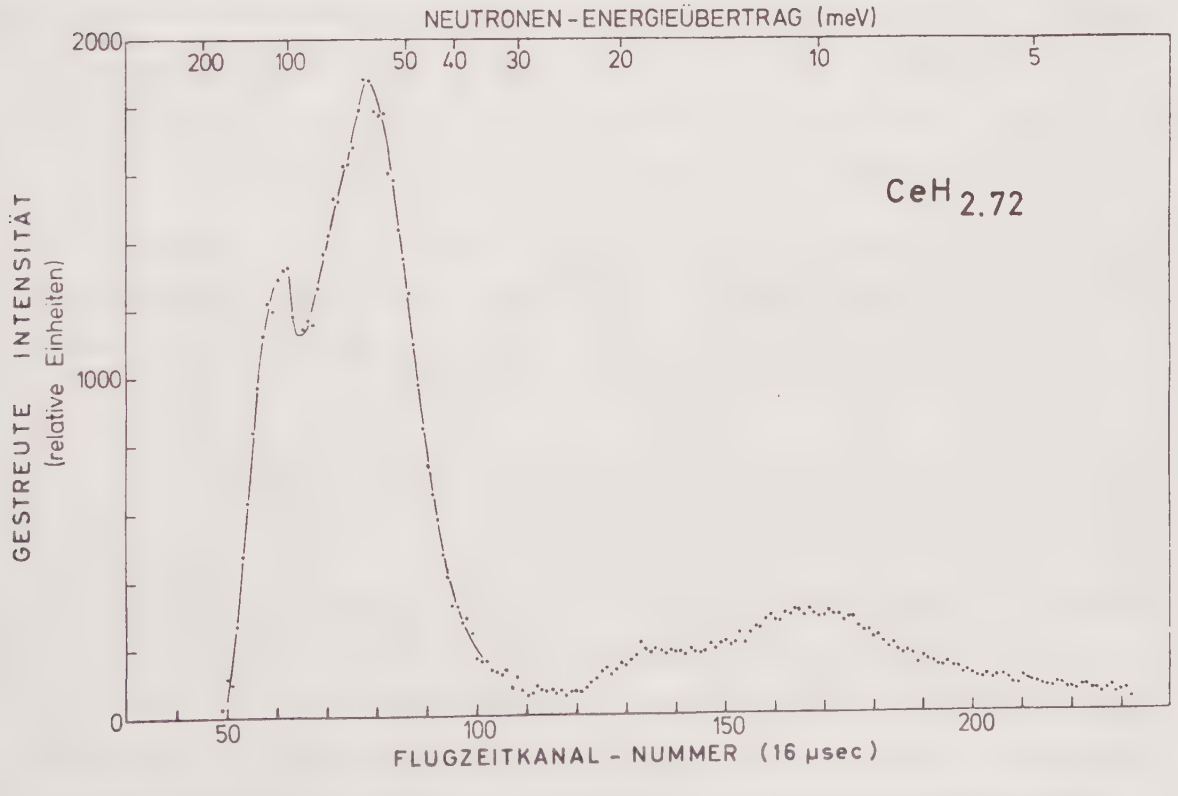


Fig. 30 Flugzeitspektrum an $CeH_{2.72}$ gestreuter Neutronen

durch die unterschiedliche Probentemperatur (und somit eine unterschiedliche Anregung der Gittereigenschwingungen) in beiden Messungen zu erklären.

Aus den Flugzeitverteilungen läßt sich näherungsweise eine verallgemeinerte Frequenzverteilung $g(\omega)$ der Eigenschwingungen der Wasserstoffatome ableiten: Wird, aufgrund der relativ geringen Streulänge, der Beitrag der Ceratome zum Streuquerschnitt (3.18) vernachlässigt, ergibt sich mit der intermediären Streufunktion (3.23) in Ein-Phonon-Näherung /KotS 59/

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \sim \frac{k}{k_o} \frac{\varkappa^2}{\exp(\hbar\omega/k_B T)-1} \frac{g(\omega)}{\omega} \exp(-2W)$$

Die unter Vernachlässigung des Debye-Waller-Faktors ($\exp(-2W)=1$) gewonnene Frequenzverteilung für $CeH_{1.98}$ und $CeH_{2.72}$ ist in Fig. 31 dargestellt.

Für $CeH_{1.98}$ stimmt die abgeleitete Frequenzverteilung mit der des Modells für CeH_2 (Fig. 17) darin überein, daß die optischen Gitterschwingungen eine relativ schmale Frequenzverteilung mit dem Schwerpunkt bei $\omega \sim 110$ meV aufweisen. Das vom Modell nicht erfaßte Nebenmaximum bei $\omega \sim 74$ meV entspricht der Frequenz, die lokalisierten Schwingungen oktaedrisch in der Dihydridstruktur angeordneter Wasserstoffatome zugeschrieben wird.

Für $CeH_{2.72}$ ergibt die skizzierte Trennung zwei Maxima in der verallgemeinerten Frequenzverteilung. Das höherfrequente der beiden Maxima ist gegenüber dem für $CeH_{1.98}$ deutlich verbreitert und zu höheren Frequenzen verschoben.

Fig. 32 zeigt verallgemeinerte Frequenzverteilungen für CeH_2 und CeH_3, die von Karimov et al. /KarZ 67/ abgeleitet wurden. Sie sind im Gegensatz zu denen der Fig. 31 hinsichtlich der Auflösung korrigiert; daraus resultiert eine bessere Trennung der beiden, in Fig. 31 nur skizzierten Maxima. Sofern die von Karimov et al. benutzte Certrihydrid-Probe wirklich bis zur Sättigung hydriert war, zeigt ein Vergleich der Frequenzverteilung für CeH_3 mit der für $CeH_{2.72}$, daß die Breite des höherfrequenten Maximums nicht durch Abweichungen von der Stöchiometrie bedingt sein kann.

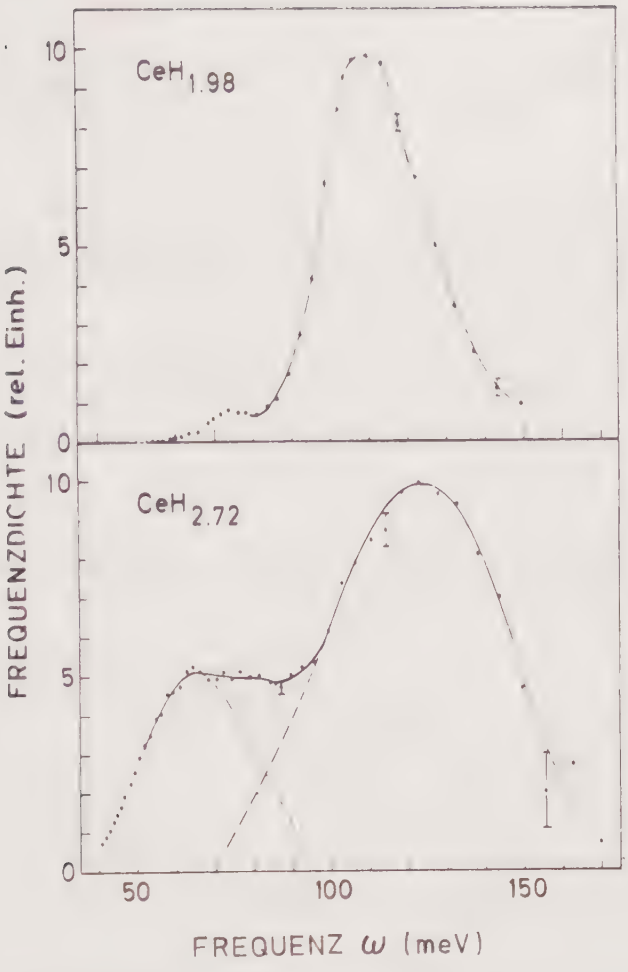


Fig. 31 In Ein-Phonon-Näherung abgeleitete verallgemeinerte Frequenzverteilung für Schwingungen der Wasserstoffatome in $CeH_{1.98}$ und $CeH_{2.72}$

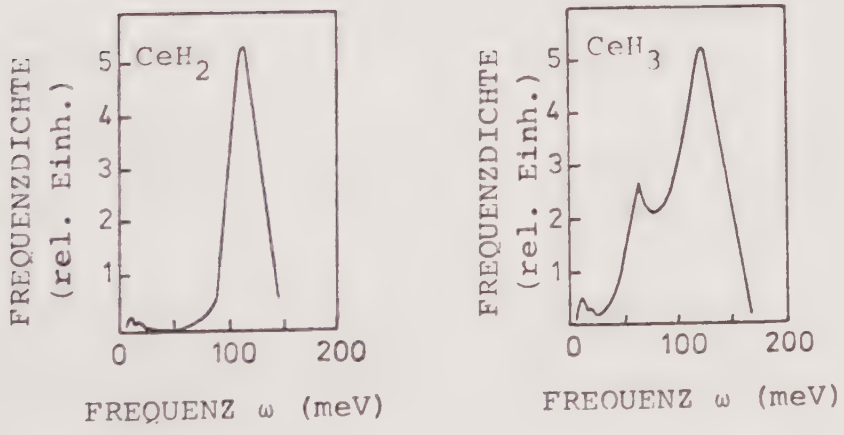


Fig. 32 In Ein-Phonon-Näherung abgeleitete verallgemeinerte Frequenzverteilung für Schwingungen der Wasserstoffatome in CeH_2 und CeH_3 (Karimov et al. /KarZ 67/)

Literaturverzeichnis

Bie 71 Z. Biegański
Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. chim. géol. et géogr. 19, 581 (1971)

BieF 65 Z. Biegański, W. Fesenko, and B. Staliński
Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. chim. géol. et géogr. 13, 227 (1965)

BieG 67 Z. Biegański, D. Gonzales Alvarez, and F.W. Klaaijsen
Physica 37, 153 (1967)

BieS 70 Z. Biegański and B. Staliński
phys. stat. sol. (a) 2, K 161 (1970)

BlaP 68 G. Blaesser, J. Peretti, and G. Toth
Phys. Rev. 171, 665 (1968)

BosG 66 W.G. Bos and K.H. Gayer
J. Nucl. Mater. 18, 1 (1966)

CheF 72 A.K. Cheetham and B.E.F. Fender
J. Phys. C: Solid St. Phys. 5, L 35 (1972)

ConF 72 "Wasserstoff in Metallen"
Internationale Tagung, KFA Jülich
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 705 (1972)

CouH 71 J.G. Couch, O.K. Harling, and L.C. Clune
Phys. Rev. B4, 2675 (1971)

Ege 60 P.A. Egelstaff
"Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids"
Proc. Symp., p. 25, IAEA, Vienna, 1961

Ehr 68 G. Ehret
Dissertation TH Karlsruhe (1968)

FloO 63 H.E. Flotow, D.W. Osborne, K. Otto, and B.M. Abraham
J. Chem. Phys. 38, 2620 (1963)

FunR 66 R.E. Funderlic and J. Rinzel
SHARE Routine SDA 3441 (1966)

GanS 62 S. Ganesan and R. Srinivasan
Can. J. Phys. 40, 74 (1962)

Gis 72 W. Gissler
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 770 (1972)

GubM 68 K. Gubernator and H. Moret
Report EUR 3950.e (1968)

Har 66 O.K. Harling
Rev. Sci. Instr. 37, 697 (1966)

HolM 55 C.E. Holley, R.N.R. Mulford, F.H. Ellinger, W.C. Koehler, and W.H. Zachariasen
J. Phys. Chem. 59, 1226 (1955)

HunR 71 D.G. Hunt and D.K. Ross
Conference on Rare Earths and Actinides
Durham, 1971

JauP 70 P. Jauho and P. Pirilä
phys. stat. sol. 42, 757 (1970)

KarB 68 I. Karimov, E.G. Brovman, M.G. Zemlyanov, V.A. Somenkov, and N.A. Chernoplekov
Sov. Phys. Solid State 9, 1566 (1968)

KarZ 67 I. Karimov, M.G. Zemlyanov, M.E. Kost, V.A. Somenkov, and N.A. Chernoplekov
Sov. Phys. Solid State 9, 1366 (1967)

KeeP 56 P.H. Keesom and N. Pearlman
Handbuch der Physik 14/1, 282 (1956)

Kel 40 E.W. Kellermann
Phil. Trans. Roy. Soc. A 238, 513 (1940)

KofW 59 P. Kofstad, W.E. Wallace, and L.J. Hyvönen
J. Am. Chem. Soc. 81, 5015 (1959)

KopS 67 J.P. Kopp and D.S. Schreiber
J. Appl. Phys. 38, 1373 (1967)

KopT 67 J.U. Koppel, J.R. Triplett, and Y.D. Naliboff
Report GA-7417 (Rev.) (1967)

KorW 66 W.L. Korst and J.C. Warf
Inorg. Chem. 5, 1719 (1966)

KosG 59 M.E. Kost and G.A. Gol'der
Russ. J. Inorg. Chem. 4, 670 (1959)

KotS 59 L.S. Kothari and K.S. Singwi
Solid State Phys. 8, 109 (1959)

KriN 57 T.J. Krieger and M.S. Nelkin
Phys. Rev. 106, 290 (1957)

LifN 65 V.G. Liforov, M.N. Nikolaev, V.Z. Nozik, V.A. Parfenov, V.A. Semenov, and V.F. Turchin
"Inelastic Scattering of Neutrons", Proc. Symp. Vol. II, p. 317, IAEA, Vienna, 1965
(Übersetzung: Report KFK-tr-178 (1965))

Lib 65 G.G. Libowitz
"The Solid-State Chemistry of Binary Metal Hydrides" New York, 1965

Lib 72 G.G. Libowitz
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 837 (1972)

LibL 67 G.G. Libowitz and J.B. Lightstone
Proc. 6th Rare Earth Research Conf.
Gatlinburg, 1967
AD-653 605, p. 132

LibP 69 G.G. Libowitz and J.G. Pack
J. Chem. Phys. 50, 3557 (1969)

LibP 70 G.G. Libowitz, J.G. Pack, D.H. Howling, and W.P. Binnie
Proc. 8th Rare Earth Research Conf.
Reno, Nevada, 1970
CONF-700 403, Vol. I, p. 310

LibP 72 G.G. Libowitz, J.G. Pack, and W.P. Binnie
Phys. Rev. B6, 4540 (1972)

LigL 69 J.B. Lightstone and G.G. Libowitz
J. Phys. Chem. Solids 30, 1025 (1969)

Lun 66 C.E. Lundin
Trans. AIME 236, 978 (1966)

Mack 66 K.M. Mackay
"Hydrogen Compounds of the Metallic Elements"
London, 1966

MaeH 71 A.J. Maeland and D.E. Holmes
J. Chem. Phys. 54, 3979 (1971)

MarM 71 A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, and I.P. Ipatova
"Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation"
Solid State Physics, Supplement 3 (1971)

MikK 60 V.I. Mikheeva and M.E. Kost
Russian Chem. Revs. 1, 28 (1960)

MueB 68 W.M. Mueller, J.P. Blackledge, and G.G. Libowitz
"Metal Hydrides"
New York, 1968

MulH 55 R.N.R. Mulford and C.E. Holley
J. Phys. Chem. 59, 1226 (1955)

MurM 57 T. Murao and T. Matsubara
Progr. Theor. Phys. 18, 215 (1957)

PanW 65 S.S. Pan and F.J. Webb
Nucl. Sci. Eng. 23, 188 (1965)

ParR 57 D.H. Parkinson and L.M. Roberts
Proc. Phys. Soc. B 70, 471 (1957)

PurP 68 S.N. Purohit, S.S. Pan, F. Bischoff, W.A. Bryant, C. Lajeunasse, M.L. Yeater, W.E. Moore, G.J. Kirvouc, L.J. Each, and N.C. Francis
"Neutron Thermalization and Reactor Spectra"
Proc. Symp., p. 407, IAEA, Vienna, 1968

SchrC 63 D.S. Schreiber and R.M. Cotts
Phys. Rev. 131, 1118 (1963)

Sjö 58 A. Sjölander
Ark. Fys. 14, 315 (1958)

SkönN 67 K. Sköld and G. Nelin
J. Phys. Chem. Solids 28, 2369 (1967)

Sla 68 E.L. Slaggie
Phys. Chem. Solids 29, 923 (1968)

Sla 70 E.L. Slaggie
Phys. Rev. B 2, 2230 (1970)

StaB 64 B. Staliński and Z. Biegański
Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. géol. et géogr., 12, 331 (1964)

SteG 64 J.R. Stehn, M.D. Goldberg, B.A. Magurno, and R. Wiener-Chasman
Report BNL-325, 2nd Edition, Supplement No. 2 (1964)

Str 67 H.W. Streitwolf
"Gruppentheorie in der Festkörperphysik"
Leipzig, 1967

StrD 60 R. Streck and K. Dialer
Z. Anorg. Allg. Chemie 306, 141 (1960)

Swi 70 A.C. Switendick
Sol. State Comm. 8, 1463 (1970)

Swi 71 A.C. Switendick
Int. J. Quantum Chem. 5, 459 (1971)

Teu 61 H. Teutsch
Nukleonik 3, 15 (1961)

Tur 65 V.F. Turchin
"Slow Neutrons"
Jerusalem, 1965

VorH 70 P. Vorderwisch und S. Hautecler
Reaktortagung Berlin, Tagungsbericht, p. 153 (1970)

Weg 70 W. Wegener
Report Jül-673-FF (1970)

Whi 65 W. Whittemore
"Inelastic Scattering of Neutrons"
Proc. Symp., Vol. II, p. 305, IAEA, Vienna, 1965

WooB 61 A.D.B. Woods, B.N. Brockhouse, M. Sakamoto, and R.N. Sinclair
"Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids"
Proc. Symp., p. 487, IAEA, Vienna, 1961

ZemG 56 A.C. Zemach and R.J. Glauber
Phys. Rev. 101, 118 (1956)

Herrn Prof. Dr. K.H. Lindenberger und Herrn Dr. K. Waßerroth im Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin danke ich für Diskussionen und fördernde Unterstützung dieser Arbeit.

Die Messungen und der überwiegende Teil ihrer Auswertung gehören zu einem Programm, das ich während eines zweijährigen Aufenthaltes im Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire (C.E.N./S.C.K.) Mol, Belgien, durchführte.

Herrn Dr. M. Nève de Mévergnies, Leiter des Département Physique du Neutron, danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung und förderndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, für zahlreiche Diskussionen und, nicht zuletzt, für die überaus freundliche Aufnahme in seiner Abteilung.

Herrn Dr. S. Hautecler danke ich für die Betreuung der Arbeit und besonders für seine große Hilfsbereitschaft.

Frl. H. Depuydt, Herrn Dr. H. Deckers, Herrn Dr. L. Schotsmans und Frau G. Decorte sei für ihre Hilfe und Ratschläge bei der Erstellung der umfangreichen Computer-Programme, Herrn J. Brouwers für die Überwachung der Flugzeitapparatur gedankt.

Von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften, EURATOM, wurde ich durch ein Forschungsstipendium unterstützt.

Lebenslauf

Am 4. Februar 1940 wurde ich in Gütersloh geboren. In den Jahren 1946 bis 1950 besuchte ich die Grundschule und anschließend das Evangelisch-Stiftische Gymnasium Gütersloh, an dem ich im Jahre 1959 das Abitur ablegte.

An der Universität Münster begann ich im Sommersemester 1959 mit dem Studium der Physik und wechselte zum Sommersemester 1961 an die Freie Universität Berlin. Hier bestand ich im Sommersemester 1963 die Diplom-Vorprüfung und im Wintersemester 1967/68 die Diplom-Hauptprüfung. Meine Diplomarbeit hatte das Thema: "Der (n,p)-Streuquerschnitt bei Barium-, Yttrium- und Zirkonhydrid für langsame Neutronen".

Anschließend wurde ich Wissenschaftlicher Angestellter im Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin. Neben der Durchführung von Neutronen-Streuexperimenten beteiligte ich mich an der Planung und Sicherheitsanalyse des Reaktors BER-2.

In den Jahren 1970 und 1971 war ich als EURATOM-Stipendiat zum Département Physique du Neutron des Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire (C.E.N./S.C.K.) in Mol, Belgien, beurlaubt. Hier führte ich neben anderen die in der vorgelegten Dissertation beschriebenen Experimente durch.